

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

C. de MASSACRÉ

Capitaine d'Artillerie

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CATALYSE EN SOLUTION HOMOGÈNE.

HYDROLYSE CONJUGUÉE DU SACCHAROSE ET DE L'ACÉTATE DE MÉTHYLE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 février 1930 devant la Commission d'examen.

MM. G. URBAIN..... *Président.*

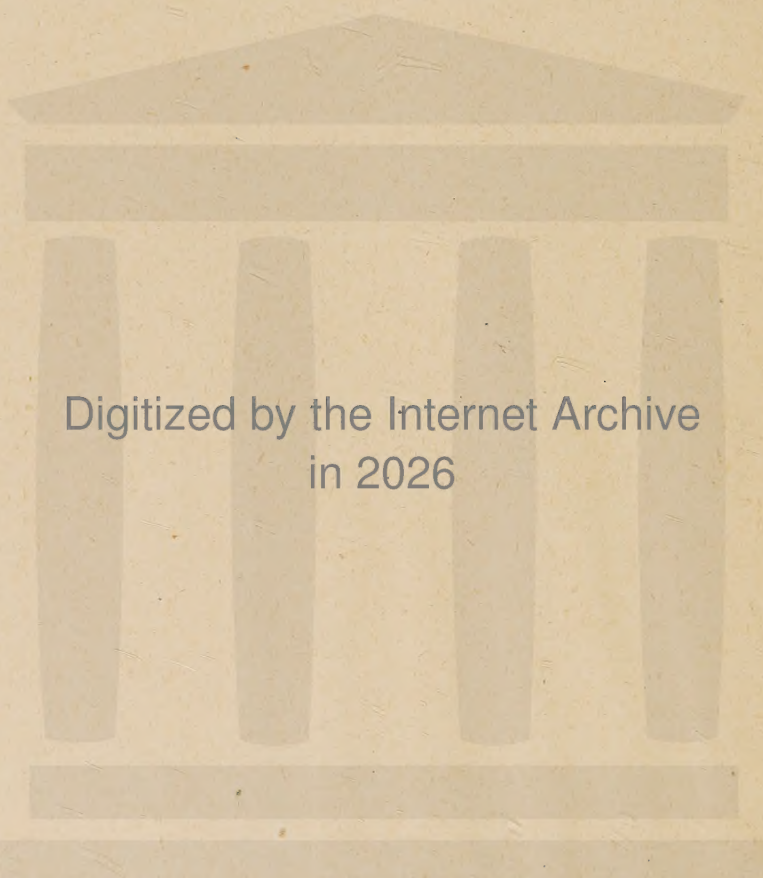
J. PERRIN } *Examineurs.*
CH. MARIE..... }

IMPRIMERIE

DE L'ATELIER DE CONSTRUCTION DE PUTEAUX

—
1930





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553022_0007

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

C. de MASSAGRÉ

Capitaine d'Artillerie.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CATALYSE EN SOLUTION HOMOGÈNE.

HYDROLYSE CONJUGUÉE DU SACCHAROSE ET DE L'ACÉTATE DE MÉTHYLE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le février 1930 devant la Commission d'examen.

MM. G. URBAIN..... *Président.*

J. PERRIN }
CH. MARIE..... } *Examineurs.*

IMPRIMERIE

DE L'ATELIER DE CONSTRUCTION DE PUTEAUX

—
1930

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires . . P. APPELL, M. MOLLIARD.

Profess. honoraires
 { A. JOANNIS. A. FERNBACH.
 H. LE CHATELIER. A. LEDUC.
 H. LEBESGUE. E. HÉROUARD.

Professeurs

Emile PICARD	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
G. KOENIGS	Mécanique physique et expérimentale.
E. GOURSAT	Calcul différentiel et calcul intégral.
P. JANET	Electrotechnique générale.
F. WALLERANT	Minéralogie.
P. PAINLEVÉ	Mécanique analytique et mécanique céleste.
Gabriel BERTRAND	Chimie biologique.
M ^{me} P. CURIE	Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
G. URBAIN	Chimie générale.
Emile BOREL	Calcul des probabilités et Physique mathém.
L. MARQUIS	Aviation.
Jean PERRIN	Chimie physique.
Rémy PERRIER	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
H. ABRAHAM	Physique.
M. MOLLIARD	Physiologie végétale.
E. CARTAN	Géométrie supérieure.
L. LAPICQUE	Physiologie générale.
E. VESSIOT	Théorie des fonctions et des transformations.
A. COTTON	Physique générale.
J. DRACH	Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY	Physique.
Charles PÉREZ	Zoologie.
Léon BERTRAND	Géologie structurale et géologie appliquée.
R. LESPIEAU	Théories chimiques.
E. RABAUD	Biologie expérimentale.
P. PORTIER	Physiologie comparée.
E. BLAISE	Chimie organique.
P.-A. DANGEARD	Botanique.
Paul MONTEL	Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT	Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSCQ	Biologie maritime.
G. JULIA	Mathématiques générales.
A. MAILHE	Etude des combustibles.
L. LUTAUD	Géographie physique et géologie dynamique.
Eugène BLOCH	Physique théorique et physique céleste.
Henri VILLAT	Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB	Géologie.
P. PASCAL	Chimie minérale.
Léon BRILLOUIN	Théories physiques.
V. AUGER	Chimie appliquée.
N	Astronomie.
E. PÉCHARD	Chimie (Enseig ^t P. C. N.).
M. GUICHARD	Chimie minérale.
A. GUILLET	Physique.
G. MAUGUIN	Minéralogie.
L. BLARINGHEM	Botanique.
A. MICHEL-LÉVY	Pétrographie.
A. DEREIMS	Géologie.
A. DENJOY	Calcul différent ^l et intég ^l .
H. BÉNARD	Physique (P. C. N.).
E. DARMOIS	Physique.
G. BRUHAT	Physique.
H. MOUTON	Chimie physique.
L. JOLEAUD	Paléontologie.
M. JAVILLIER	Chimie biologique.
A. DUFOUR	Physique (P. C. N.).
F. PICARD	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
ROBERT-LÉVY	Zoologie.
L. DUNOYER	Optique appliquée.
A. GUILLIERMOND	Botanique (P. C. N.).
A. DEBIERNE	Radioactivité.
M. FRÉCHET	Calcul des Probabilités et Physiques mathémat.

Secrétaire. A. PACAUD.



A LA MÉMOIRE

du Colonel BARTHAL

Commandant le 49^e Régiment d'Artillerie de Campagne,

du Lieutenant de Vaisseau BARTHAL

du 2^e Régiment de Fusilliers Marins,

du Brigadier de MASSACRÉ

du 33^e Régiment d'Artillerie de Campagne,

MORTS AU CHAMP D'HONNEUR

Château de Mondement, 9 Septembre 1914.

Steenstraëte, 22 Décembre 1914.

Hôpital de Zuydcoote, 20 Décembre 1914.

A Monsieur le Général de Division MAURIN,

Membre du Conseil supérieur de la Guerre,
Inspecteur général de l'Artillerie.

A Monsieur le Général de Division RÉMOND,

Directeur de l'Artillerie au Ministère de la Guerre.

A Monsieur le Général BLANC,

Inspecteur général des Munitions.

A Monsieur Charles MARIE

Maître de Conférences adjoint à la Sorbonne,
Directeur du laboratoire d'Électrochimie de l'École pratique des Hautes-Études.

CONTRIBUTION

à l'étude de la catalyse en solution homogène

Hydrolyse conjuguée du sucre et de l'acétate de méthyle

INTRODUCTION

Depuis la mise en évidence de la notion qualitative de la catalyse par BERZÉLIUS, les réactions catalytiques en solution homogène ont été l'objet de très nombreuses recherches, parmi lesquelles on doit mentionner en particulier, l'hydrolyse des éthers et l'inversion du sucre.

L'évolution d'un système de réactions de même nature, les réactions d'hydrolyse conjuguées, par exemple l'hydrolyse d'un éther-sel et de saccharose soumis simultanément à l'action d'un même catalyseur dans les mêmes conditions expérimentales, semble au contraire, avoir beaucoup moins retenu l'attention. Ce genre de recherches est tout d'abord susceptible de nous renseigner sur le mécanisme intime des actions catalytiques. On peut

encore se demander, si dans ce dernier cas, le mode d'action du catalyseur n'est pas modifié par la présence du second corps soumis à l'hydrolyse, et s'il ne se manifeste pas une influence sélective à l'égard de l'un d'eux. C'est là le but principal de notre travail.

Nous rappellerons en premier lieu les diverses théories relatives à la catalyse en solution homogène, ainsi que les recherches antérieures qui ont été faites sur l'hydrolyse conjuguée du saccharose et de l'acétate de méthyle. Dans une seconde partie, nous indiquerons la méthode que nous avons employée et les résultats de nos recherches; nous discuterons enfin ces résultats en cherchant à les rattacher aux théories générales exposées au début de cette étude.

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire de Chimie-Physique et d'Electrochimie de l'Institut de Chimie appliquée de Paris, sur les conseils de M. Charles MARIE, maître de conférences adjoint à la Sorbonne. Nous tenons à lui exprimer ici le témoignage de notre gratitude et de notre respectueuse sympathie pour les encouragements qu'il a bien voulu nous donner pendant l'exécution de ces expériences.

Nous adressons également l'expression de notre profonde reconnaissance à M. le Professeur URBAIN, pour le bienveillant accueil qu'il a réservé à ce travail.

Qu'il nous soit également permis de remercier MM. AUDUBERT et WURMSER, dont les conseils et les encouragements ont facilité notre tâche.

PREMIÈRE PARTIE

EXPOSÉ DES THÉORIES EN CATALYSE HOMOGÈNE

CHAPITRE PREMIER

Théorie d'Arrhénius ⁽¹⁾. — On sait que les acides jouent le rôle de catalyseur dans des réactions telles que l'inversion du sucre ou l'hydrolyse d'un éther-sel. ARRHÉNIUS, le premier, montre le rapport qui existe entre l'action catalytique d'un acide et sa conductibilité, c'est-à-dire dans la conception d'alors, sa concentration en ions H. Ses travaux, ceux de WILHELMY, SPOHR, BRÉDIG, OSTWALD, VAN-T-HOFF, permettent de dégager du point de vue de la cinétique chimique, deux principes qui caractérisent cette première époque, que nous pouvons appeler : Epoque d'OSTWALD-ARRHÉNIUS :

1° La vitesse avec laquelle le sucre de canne ou un éther-sel sont hydrolysés par un acide, est proportionnelle à leur concentration, c'est-à-dire que, conformément à la loi sur le déplacement de l'équilibre, la vitesse d'hydrolyse est constante;

2° L'activité catalytique augmente avec le degré de dissociation de l'acide et l'on peut admettre en première approximation, que le

(1) ARRHÉNIUS, *Zeit. Phys. Chem.*, 1889, 4-226.

coefficient de vitesse, est proportionnel au nombre des ions H qu'on détermine dans la solution par la méthode de conductibilité. On a donc $k = kH \cdot [H]$.

Pour mieux rendre compte de la forte augmentation de la constante de vitesse avec la température, qui ne peut être expliquée uniquement par la théorie cinétique, ARRHÉNIUS suppose que le corps soumis à l'hydrolyse est présent dans la solution sous deux formes, une forme stable ou inactive, et une forme instable ou active qui sont en équilibre entre elles.

La présence de l'ion hydrogène modifie l'équilibre de la réaction pour favoriser cette forme active dont la concentration dans la solution est très faible. Elle est atteinte instantanément; seules, les molécules actives entrent en réaction et sont hydrolysées. Le coefficient de vitesse sera dû, par conséquent, presque entièrement à l'accroissement de leur concentration.

L'effet de température A, dans une vitesse de réaction, peut être représenté par l'équation :

$$\frac{d \ln K}{dt} = \frac{A}{T^2}$$

dans laquelle K est la constante de vitesse à la température absolue T.

Le coefficient de température déterminé de cette manière, donne la mesure de la quantité de chaleur de réaction nécessaire pour passer de la forme inactive de la molécule à la forme active.

Cette hypothèse permet donc de déduire deux faits très importants : premièrement, une réaction d'hydrolyse donnée à un seul et même coefficient de température qui

dépend de la chaleur d'activation des molécules, mais qui reste toujours indépendant de la dilution du catalyseur ; secondement cette chaleur d'activation peut être calculée à l'aide de l'isochore de VAN-T-HOFF.

Effet des sels neutres. — En 1899, ARRHÉNIUS ⁽¹⁾ en étudiant l'action d'un sel neutre sur l'activité catalytique de l'acide et son influence sur la vitesse de réaction montra qu'une solution d'acétate de soude, ajoutée à une solution d'acide acétique de même normalité diminue la dissociation de l'acide d'une manière considérable, tandis qu'une solution normale de chlorure de potassium, ajoutée à une solution décimale d'acide chlorhydrique augmente son activité catalytique de plus de 22 % ; phénomène contraire à celui auquel on doit s'attendre d'après la théorie de la dissociation. TRÉVOR ⁽²⁾, PALMAER ⁽³⁾, SMITH ⁽⁴⁾ montrent qu'aux grandes dilutions pour lesquelles on peut considérer que l'effet dû au sel neutre cesse ; l'activité catalytique devient proportionnelle à la concentration de l'ion H. POMA ⁽⁵⁾, d'autre part, établit que dans l'hydrolyse des éthers-sels, l'influence du sel neutre sur la vitesse de réaction dépend surtout de la nature de l'anion ; l'influence due au cation n'ayant au contraire qu'un effet assez faible. Les chlorures des métaux alcalins et alcalino-terreux, employés à des concentrations égales, ont une augmentation sensiblement équivalente sur la vitesse de réaction.

(1) ARRHÉNIUS, *Zeits Physikalische Chemie*, 4-226, 1889.

(2) TRÉVOR, *Zeits Physikalische Chemie*, 10-330, 1892.

(3) PALMAER, *Zeits Physikalische Chemie*, 22-504, 1897.

(4) SMITH, *Zeits Physikalische Chemie*, 25-223, 1898.

(5) POMA, *Gazetta*, 43-353, 1911.

Dans le cas général d'une hydrolyse en présence d'un sel neutre de l'acide employé, en supposant nul ou très faible l'effet de sel, c'est donc à l'altération du milieu et par suite à une variation possible de la concentration de l'ion H qu'on doit attribuer ce changement d'activité.

Théorie dualiste de la catalyse. — De nombreuses recherches ⁽¹⁾, et parmi celles-ci, plus particulièrement l'étude de l'action des sels neutres, amènent à supposer que la partie non dissociée de l'acide peut avoir également une influence sur l'activité du catalyseur. Selon la théorie dualiste, et dans les réactions d'hydrolyse, l'activité catalytique de la partie non ionisée de l'acide, comparée à l'action de l'ion H est en rapport direct avec l'*affinité catalytique* de l'acide. On en arrive donc à supposer que la vitesse de réaction est représentée par la somme de deux vitesses déterminées par l'activité catalytique de la molécule et de l'ion H. Elle peut être exprimée par la relation :

$$k = kH[H] + kM(C - [H])$$

dans laquelle kH et kM sont les facteurs de proportionnalité des ions H et des molécules non dissociées, et C la concentration totale de l'acide en molécules-grammes par litre. Avec chaque acide, on a un rapport kM/kH

(1) SENTER, *Journ. Chem. Soc.*, 91-460, 1907. — GOLDSMITH, *Zeit. Phys. Chem.*, 70-627, 1910. — LAPWORTH, *Journ. Chem. Soc.*, 93-2197, 1908. — GOLDSMITH, *Zeit. Phys. Chem.*, 81-30, 1912. — ACREE, *Am. Chem. Journ.*, 1907-1913. — BREDIG, *Zeit. Electrochem.*, 18-535, 1912. — TAYLOR, *Medd. K. Vetenseky Nobelinst.*, 2-35-37, 1913. — RAMSTEDT, *Medd. K. Vetenseky Nobelinst.*, 3-1, 1915. — LAPWORTH, *Journ. Chem. Soc.*, 107-857, 1915. — TAYLOR, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 37-551, 1915. — DAWSON et POWIS, *Journ. Chem. Soc.*, 103-2135, 1913. — DAWSON et REIMAN, *Journ. Chem. Soc.*, 107-1426, 1915.

constant et qui est à peu près indépendant de la réaction catalysée.

Activité des ions H et vitesse de réaction. — Depuis quelques années, on a également tenté d'interpréter les phénomènes catalytiques à l'aide de la théorie thermodynamique de l'activité.

Au lieu de mesurer le degré d'ionisation d'un électrolyte par la méthode habituelle : $\gamma = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$, on remplace cette concentration ordinaire des ions par leur concentration thermodynamique ou « activité ». Ainsi, au lieu d'écrire :

$$E = \frac{RT}{nF} \log. \frac{\gamma_1 c_1}{\gamma_2 c_2}$$

c_1 et c_2 étant les concentrations moléculaires des deux solutions, γ_1 et γ_2 leur degré d'ionisation, on écrit :

$$E = \frac{RT}{nF} \log. \frac{\alpha_1 c_1}{\alpha_2 c_2}$$

α_1 et α_2 étant alors le coefficient d'activité ou degré d'ionisation thermodynamique. Les produits $\alpha_1 c_1$ et $\alpha_2 c_2$ représentent donc les activités et les concentrations effectives des ions. On pose généralement dans la pratique $\alpha_1 c_1 = a_1$; $\alpha_2 c_2 = a_2$, de sorte que

$$E = \frac{RT}{nF} \log. \frac{a_1}{a_2}$$

Si a_1^+ et a_1^- sont les activités des ions positifs et négatifs d'une solution d'HCl de concentration c_1 ; les symboles

α_2^+ , α_2^- correspondant à la solution de concentration c_2 ; d'après la loi d'action de masse, on a :

$$\frac{a_1^+ \times a_1^-}{a_1} = \frac{a_2^+ \times a_2^-}{a_2} = K$$

ou

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{a_1^+ \times a_1^-}{a_2^+ \times a_2^-} = \frac{c_1^2 \alpha_1^+ \alpha_1^-}{c_2^2 \alpha_2^+ \alpha_2^-}$$

En solution diluée, on admet que α^+ est égal à α^- , tandis qu'en solution concentrée, l'activité de l'anion peut différer dans une large mesure de celle du cation. Une solution de concentration quelconque est donc caractérisée par une « activité moyenne » de ses ions définie par la relation :

$$a_{\pm} = (a_1 + a_1)^{1/2}$$

et un « coefficient d'activité » :

$$\gamma = \frac{a_{\pm}}{m}$$

en posant pour l'anion : $\gamma^+ = \frac{a^+}{m}$, pour le cation : $\gamma^- = \frac{a^-}{m}$

(m est la concentration du corps en « molalité », c'est-à-dire en nombre de molécules grammes ou d'ions grammes dissous dans 1.000 grammes de dissolvant).

Puisque, dans toute réaction réversible en solution telle que



l'équilibre est donné par l'équation :

$$K = \frac{a_{A'_1}^{n'_1} a_{A'_2}^{n'_2}}{a_{A_1}^{n_1} a_{A_2}^{n_2}}$$

on peut supposer que cet équilibre, étant un équilibre dynamique, est caractérisé par des vitesses égales et contraires et écrire que les vitesses dans ces deux sens seront :

$$V_1 = k a_{A_1}^{n_1} a_{A_2}^{n_2}$$

$$V_2 = k a_{A_1'}^{n_1'} a_{A_2'}^{n_2'}$$

D'après la théorie cinétique, les vitesses de réaction réelles doivent être proportionnelles à la concentration des substances qui prennent part à la réaction, ou en d'autres termes au nombre de collisions par unité de temps. En conséquence, et conformément aussi aux deux dernières équations, l'activité d'une substance est reliée à sa concentration par le nombre de collisions. On a montré précédemment que l'activité d'un ion peut différer considérablement de sa concentration, sauf en approchant de la dilution infinie, de sorte que la « réactivité » de cet ion, ou son pouvoir d'accélérer ou de retarder une réaction peut être causé par une variation du milieu qui l'environne, sans que pour cela sa concentration soit changée.

D'après SCATCHARD (1), en considérant l'inversion du sucre comme monomoléculaire, l'activité du sucre est proportionnelle à sa « molalité ». Par contre, et par suite de son changement de concentration au cours de la réaction, on ne peut déterminer directement l'activité de l'eau, tandis que celle de l'ion H peut être mesurée exactement à l'aide de l'électrode à hydrogène avec une cellule de jonction au chlorure de potassium saturé.

(1) SCATCHARD, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 45-1580, 1923.

D'après cet auteur, l'activité est exprimée par la relation :

$$K_s = \frac{k}{\alpha H \times \alpha H_2O}$$

K_s étant l'activité du sucre, k la constante de vitesse monomoléculaire, αH ; αH_2O les activités de l'ion H et de l'eau.

JONES et LEWIS ⁽¹⁾ montrent que l'activité est donnée par :

$$K_s = \frac{k}{\alpha H \times C.H_2O}$$

Ces deux auteurs diffèrent entre eux du fait que le second remplace l'activité de l'eau par sa concentration dans le milieu.

Solvatation. — On attribue généralement à l'heure actuelle; et c'est la conséquence directe de ces recherches, l'activité catalytique à la formation de produits d'addition intermédiaires entre l'ion H et les corps qui prennent part à la réaction.

KENDALL ⁽²⁾ met en évidence la formation de ces composés. En étudiant par la méthode du point de congélation divers systèmes éthers-sels — eau — acides, il isole certains de ces composés intermédiaires et montre qu'ils sont de la forme oxonium. Ce même auteur ⁽³⁾ trouve ultérieurement une affinité extrêmement marquée entre les acides minéraux forts et les éthers-sels des acides organiques

(1) JONES et LEWIS, *Journ. Chem. Soc.*, 117-1120, 1920.

(2) KENDALL et BOOGE, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 38-1712, 1916. — KENDALL, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 7-56, 1921.

(3) KENDALL, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 43-1416, 1921.

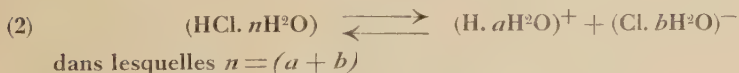
faibles, et montre qu'en présence d'une solution aqueuse d'acétate de méthyle et d'acide chlorhydrique, au lieu de la simple relation d'équilibre.



il se forme des combinaisons de l'acide soit avec le corps hydrolysé soit avec le solvant ou « solvats » et des composés tels que : $[\text{H}.\text{CH}_3\text{COOCH}_3]$ $[\text{H}.\text{H}_2\text{O}]$; $(\text{HCl}.\text{H}_2\text{O})$; $(\text{CH}_3 - \text{COO} - \text{CH}_3 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O})$. Ce dernier complexe⁽¹⁾, en particulier, peut jouer en tant que composé intermédiaire, une part active dans l'hydrolyse des éthers-sels.

GOLDSMITH⁽²⁾ met en évidence le rôle important que la solvation joue dans la catalyse en solution homogène; d'après cet auteur, seuls les solvats de l'ion hydrogène et ceux de l'acide non dissocié prennent une part active à la réaction.

Récemment, RICE⁽³⁾ a proposé une modification à la théorie d'ARRHÉNIUS. Il suppose que l'ion H peut exister sous plusieurs formes, dont l'une, celle de l'ion non hydraté, est la forme active, les autres ne possédant aucune activité catalytique. Il admet pour la formation de cet ion non hydraté une série d'équilibres⁽³⁾ déjà proposés par KENDALL :

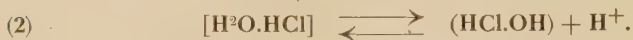


(1) KENDALL et KING, *Journ. Chem. Soc.*, 127-1778, 1925.

(2) GOLDSMITH, *Zeits. Phys. Chem.*, 89-129, 1914.

(3) RICE, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 45 2808, 1923.

WERNER (1) donne, au contraire, pour la formation de l'ion H non hydraté, le mécanisme suivant :



Ces deux hypothèses diffèrent entre elles en ce sens que, d'après KENDALL, l'ion H provient de la dissociation de l'acide, tandis que d'après WERNER il trouve son origine dans la dissociation de l'eau. Cette dernière théorie semble, du reste, se confirmer de plus en plus, puisqu'on admet que dans les réactions d'hydrolyse, l'eau intervient non seulement comme solvant de la substance hydrolysable, mais encore comme substance prenant une part active à la réaction, c'est-à-dire de deux manières tout à fait différentes.

Les recherches récentes faites sur la structure de l'eau permettent de considérer sa molécule comme fortement polarisée. On sait également que sous l'influence des chocs dus à l'agitation thermique, les acides purs sont très légèrement ionisés. En mélangeant un acide pur avec de l'eau, l'atome d'oxygène de cette dernière, possédant une double charge négative, fixera l'atome d'hydrogène de l'acide dissocié pour former un complexe de la forme $\frac{\text{H}}{\text{H}} > \text{O} - \text{H}^+$ de signe électro positif ayant une grande aptitude réactionnelle. Ceci explique le mécanisme précédent de WERNER qui ne l'avait pas indiqué à son époque, et rend bien compte du mode de formation de cet « hy-

(1) WERNER, *New Ideas on Inorganic Chemistry*, pp. 200-219, 1911.

drate d'ion ». Sa forme la plus élémentaire est la combinaison d'une simple molécule d'eau avec un atome d'hydrogène. Les recherches de SCHREINER et de SCHREINER et BODKER-SCHREINER (1) à l'aide de détermination de chaînes électromotrices montrent qu'elle est en réalité beaucoup plus complexe puisqu'ils admettent la combinaison d'un atome d'hydrogène avec huit et dix molécules d'eau, selon la température.

A la formation de cet hydrate, correspond donc un changement d'état au point de vue thermodynamique, et une modification des électrons de valence des atomes d'oxygène, qui rend la molécule du complexe plus labile, plus apte à entrer en réaction, et l'on admet à l'heure actuelle que cet état, dans le cas de la catalyse en solution homogène est celui qui correspond à la molécule active de l'eau.

On assiste donc depuis le début de cet exposé, à un réel renversement des idées. Au lieu de considérer l'ion H comme l'élément actif de la réaction, c'est en réalité à l'eau activée qu'incomberait le rôle primordial. C'est d'ailleurs beaucoup plus logique, étant donné que c'est elle qui intervient dans la réaction d'hydrolyse pour se fixer.

Interprétation chimique des réactions d'hydrolyse. Inversion du saccharose. — On attribue à l'heure actuelle au saccharose la formule de constitution de FISCHER dans laquelle les deux constituants de la molécule de sucre, le glucose et le fructose sont formés d'une chaîne oxyde de buty-

(1) SCHREINER et BODKER-SCHREINER, *Zeit. anorg. Chem.*, 167, 1928.

fixation d'eau par le saccharose et sous l'influence du catalyseur, la molécule se scindrait à l'atome d'oxygène (*b*); on peut représenter le mécanisme de la réaction par le schéma suivant :

- (1) (Sucre $2 \text{ H}^2\text{O}$) + H $\longrightarrow$ (Sucre $2 \text{ H}^2\text{O.H}$).
- (2) (Sucre ($2 \text{ H}^2\text{O.H}$) + H^2O $\longrightarrow$ (Sucre $2 \text{ H}^2\text{O.H.H}^2\text{O}$).
- (3) (Sucre $2 \text{ H}^2\text{O.H.H}^2\text{O}$) $\longrightarrow$ fructose + glucose $2 \text{ H}^2\text{O}$ + H.

La première phase 1 de la réaction serait la seule mesurable, les réactions 2 et 3 étant au contraire infiniment rapides.

Ces deux mécanismes d'interprétation reviennent donc à supposer une série d'équilibres successifs entre les molécules d'eau activée et celles de la substance à hydrolyser. Celles-ci fixent une partie de l'ion H venant de l'eau activée pour constituer un système instable de molécules actives susceptibles de se scinder immédiatement.

Hydrolyse des éthers-sels. — On a cherché également à pénétrer le mécanisme des réactions d'hydrolyse des éthers-sels, qui, éminemment aptes à entrer en réaction sont des corps ayant un double caractère puisqu'ils peuvent être hydrolysés par les acides, ou saponifiés par les bases. D'après HANTZSCH ⁽¹⁾, dont les conclusions ont été confirmées depuis par les études sur les spectres d'absorption de Victor HENRI, on peut concevoir qu'une solution d'acide acétique est formée par un mélange à l'état d'équilibre, d'un acide vrai et d'un pseudo-acide,

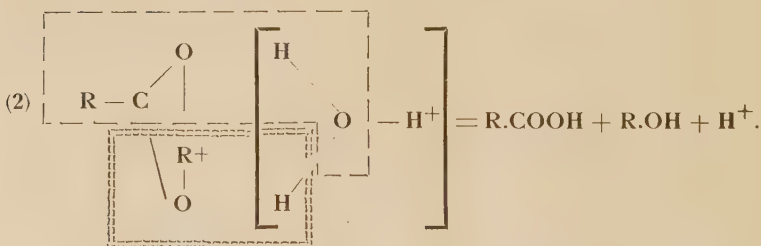
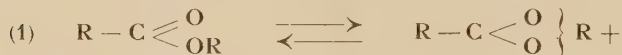
(1) HANTZSCH : *Die theorie der ionogenen Bindung als Grundlage der Ionen-theorie.*

forme tautomère du précédant ayant la structure suivante :



Cette forme tautomère correspondrait à la forme active de la molécule.

D'après JOB ⁽¹⁾, et en appliquant aux éthers-sels de l'acide acétique, cette structure, le mécanisme de la réaction serait le suivant :

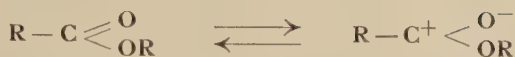


D'autres hypothèses, notamment celle de LOWRY ⁽²⁾, partent de cette idée que « toutes les liaisons d'un éther-sel sont du type non polaire, mais que la double liaison peut probablement être plus facilement ionisée que n'importe quelle simple liaison ».

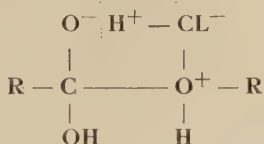
(1) JOB, *Premier Conseil de Chimie Solvay*, Bruxelles 1921.

(2) LOWRY, *Deuxième Conseil de Chimie Solvay*, Bruxelles 1925. — *Congrès de Chimie Physique*, Paris 1928.

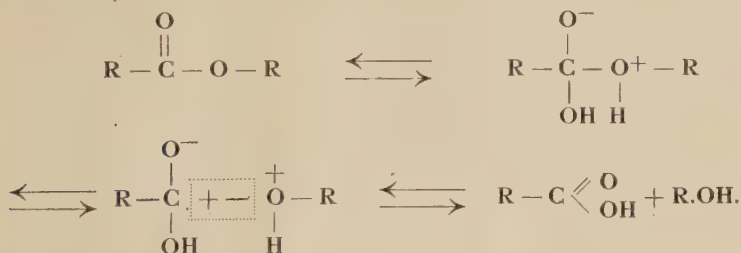
On a, par exemple :



qui tout d'abord sous l'action du catalyseur s'ionise pour donner avec l'eau présente dans le milieu des sels intermédiaires oxonium. En dehors du catalyseur complètement ionisé, le composé intermédiaire renferme dès à présent tous les éléments des molécules de dédoublement.



Le processus de l'hydrolyse doit être trouvé dans la formation et la décomposition de la molécule bipolaire par rupture de la liaison centrale ionisée, d'après le schéma suivant :



En résumé, toutes les théories exprimées, jusqu'ici, montrent combien on est encore dans le domaine de l'hypothèse pour donner une interprétation du mécanisme de réactions, qui semblent en apparence simples.

Les produits intermédiaires qui prennent part à la réaction mettent en jeu des complexes, dont la structure

intime malgré les nombreuses recherches effectuées jusqu'à ce jour est restée à peu près totalement inconnue. Ces théories conduisent à une activation des molécules qui entrent en réaction, mais elles n'indiquent en aucune manière quelle est l'origine de cette réaction.

Nous verrons maintenant comment on a tenté de l'expliquer dans ces dernières années.

DÉVELOPPEMENT MODERNE DE LA THÉORIE D'ARRHÉNIUS

Hypothèse radiochimique. — Les idées sur la structure interne de la matière se sont profondément modifiées ces vingt dernières années. Cette évolution a permis de dégager un certain nombre de théories qui, tout en restant encore en partie dans le domaine de l'hypothèse, n'en ont pas moins, cependant, donné la possibilité d'interpréter un grand nombre de phénomènes restés jusqu'alors totalement ou du moins très imparfaitement expliqués. L'introduction de la théorie des Quanta, de PLANCK, les recherches faites sur les phénomènes d'émission ou d'absorption, l'énoncé du principe de BOLTZMANN, celui de l'équivalent photochimique d'EINSTEIN montrant que les molécules ne peuvent exister qu'à des états stationnaires et qu'à chaque état correspond une émission ou une absorption de rayonnement monochromatique de fréquence déterminée, devaient avoir une répercussion profonde sur le développement des théories de la catalyse en solution homogène.

Reprenant la théorie des molécules actives d'ARRHÉNIUS, MARCELIN ⁽¹⁾ montrait, en se basant sur la mécanique

(1) MARCELIN, *C. R.*, 158-161, 1914 ; *Ann. physique*, 3-120, 1915.

statistique, que l'énergie interne de la molécule peut et doit atteindre un certain niveau de son énergie interne qu'il appelle « niveau critique », pour entrer en réaction ou se transformer chimiquement. Il arrive à une équation analogue en sa forme à celle d'ARRHÉNIUS,

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

dans laquelle E représente « l'accroissement critique » de la molécule, c'est-à-dire la quantité d'énergie supplémentaire qu'elle doit absorber en plus de son énergie interne moyenne pour passer à l'état activé. Cet accroissement critique représente donc, dans tous les cas, une absorption d'énergie qui précède toute sorte d'activité que peut montrer la molécule. Antérieurement, cependant, TRAUTZ (1), en 1906, avait émis l'idée que certaines réactions se passant à la température ordinaire, peuvent être provoquées par le rayonnement infra-rouge ; il supposait également que pour être apte à entrer en réaction, toute molécule doit préalablement passer par un état activé. Il calculait la chaleur d'activation à partir des chaleurs d'activation des atomes pris individuellement au moyen de règles empiriques. Pour une réaction se passant à une température donnée, il y a seulement, comme le supposait déjà ARRHÉNIUS une fraction définie de la molécule à l'état actif.

KRÜGER (2) tout en ne considérant pas la question des vitesses de réaction et l'influence de la température et du catalyseur sur la vitesse, supposait que le rayonnement infra-rouge était la cause d'effets tels que la pression de

(1) TRAUTZ, *Zeits. f. wiss. Photog.*, 1906.

(2) KRÜGER, *Zeits. Electrochem.*, 17-453, 1911.

solution, le pouvoir dissociant d'un solvant, la dissociation électrolytique, la solubilité de la substance dissoute.

Le développement de cette théorie et son application aux réactions chimiques furent faits par Jean PERRIN et W. C. Mac LEWIS. En 1913, J. PERRIN ⁽¹⁾, montre qu'il est difficile d'expliquer les réactions monomoléculaires gazeuses au moyen d'une dissociation par chocs.

Ce n'est pas en se heurtant que les molécules se brisent et, puisque la vitesse de dissociation dépend beaucoup de la température, nous sommes conduits à nous rappeler que l'influence de la température s'exerce par le rayonnement aussi bien que par les chocs moléculaires, et à voir l'origine de la dissociation dans la *lumière* visible ou invisible qui emplit en régime stationnaire l'enceinte isotherme où se meuvent les molécules.

Reprenant cette idée dans une synthèse de la mécanique chimique, il formule, en 1919 ⁽²⁾ pour la totalité des réactions chimiques, le postulat suivant :

Toute réaction chimique est provoquée par une radiation lumineuse ; sa vitesse est déterminée par l'intensité de cette radiation et ne dépend de la température que dans la mesure où cette intensité en dépend.

Une molécule ne se transforme en une autre molécule qu'en absorbant ou en émettant de la lumière ; elle gagne et perd alors de l'énergie par « quanta » respectivement égaux, au facteur h près, aux fréquences des radiations absorbées ou émises.

L'énergie nécessaire pour activer une molécule peut être représentée par la relation : $q = Nh\nu$ ou q représente l'énergie critique rapportée à la molécule-gramme, h la constante de PLANCK, ν la fréquence de la vibration. Si l'on exprime la variation de la vitesse en fonction de la température, la formule d'ARRHÉNIUS devient :

$$K = b e^{Nh\nu/RT}$$

(1) J. PERRIN, *Les Atomes*, 232, 1913.

(2) J. PERRIN, *Ann. de Physique* XI, 9^e série, janvier 1919.

Indépendamment de PERRIN, LEWIS reprenait la théorie de MARCELIN et l'adaptait aux seuls phénomènes de catalyse en solution homogène.

Il fait l'hypothèse fondamentale que l'effet de température d'une réaction est influencée par la structure interne des molécules qui prennent part à cette réaction, ou tout au moins qu'il est en étroit rapport avec elle, puisque seule la théorie cinétique ne peut expliquer l'accroissement de la vitesse. Il suppose, de plus, que le phénomène de la catalyse est régi par cette même influence où, du moins, qu'il est également en étroit rapport avec la structure interne des molécules. « L'accroissement d'énergie interne qu'une molécule doit recevoir, avant de passer à l'état de réaction, c'est-à-dire son accroissement critique, lui est communiqué par l'énergie rayonnante infra-rouge présente dans le système ; cette addition d'énergie étant faite sous forme de quanta d'un type absorbable ». Le fait principal de cette nouvelle hypothèse est donc l'introduction de la théorie des « quanta » dans le problème de l'énergétique chimique.

LEWIS montre, comme PERRIN, que l'énergie critique E est représentée par l'équation

$$E = N h \gamma$$

dans laquelle N est le nombre d'AVOGADRO, h la constante de PLANCK et γ une fréquence de vibration simple ; il applique la loi de l'équivalent photochimique d'EINSTEIN au rayonnement infra-rouge. Le mécanisme de toute réaction catalytique en solution homogène consiste donc essentiellement en une absorption par les substances réagissantes du rayonnement infra-rouge émis par le cata-

lyseur. Quand les molécules ont absorbé une certaine quantité d'énergie d'une longueur d'onde donnée, elles passent alors à l'état critique et sont capables de réagir chimiquement. Dans une réaction monomoléculaire, la vitesse est donc proportionnelle au nombre de molécules qui atteignent l'état critique en une seconde ; dans une réaction bimoléculaire, au contraire, il sera nécessaire que chaque espèce de molécule qui prend part à la réaction atteigne l'état critique et la vitesse de réaction dépendra du nombre des chocs entre les molécules actives dans l'unité du temps.

Le développement succinct de toutes ces hypothèses nous permet, en dernière analyse, de voir l'orientation successive et l'évolution des théories.

En résumé, la première période est surtout caractérisée par l'étude cinétique des réactions dans laquelle on envisage l'action catalytique de l'ion H et la proportionnalité entre sa concentration et la constante de vitesse. Un sel neutre ayant ou non un ion commun avec le catalyseur produit une action cinétique, correspondant à une diminution ou à une augmentation de son activité.

La seconde période est caractérisée par l'interprétation photochimique, englobant à la fois la cinétique et l'énergétique des réactions ; elle fait intervenir l'idée « d'état critique ». Ce n'est plus l'ion H qui agit directement sous l'effet de la simple dissociation du catalyseur, mais cette réaction est subordonnée à l'absorption préalable et à un certain mode de distribution d'une quantité d'énergie calorifique, capable de porter les molécules à un état tel qu'elles puissent entrer facilement en réaction et qui est caractéristique du système matériel en question.

CHAPITRE II

EXPOSÉ DES TRAVAUX ANTÉRIEURS

La première étude faite sur les réactions d'hydrolyse conjuguée du saccharose et d'un éther-sel est celle de Victor HENRI et LARGUIER DES BANCELS ⁽¹⁾. Ils comparent les vitesses de réactions simples du saccharose et de l'acétate de méthyle et celles de ces deux corps hydrolysés simultanément à la même concentration. Ils déterminent la vitesse d'inversion du sucre au polarimètre, la vitesse d'hydrolyse de l'éther par des dosages de l'acidité au moyen de soude N/5. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Température : 29°.
Concentration en HCl : 1/5 N.
Concentration en saccharose : 1/4 N.
Concentration en éther : 1/2 N.

En prenant la moyenne des valeurs des constantes de vitesse indiquées par ces auteurs, on trouve pour :

1° La vitesse de décomposition de l'acétate de méthyle :

HCl + acétate. $K = 683$.
HCl + acétate + saccharose. $K = 754$.
HCl + acétate + sucre interverti. $K = 763$.

(1) V. HENRI et LARGUIER DES BANCELS, *C. R. Soc. Biol.*, 53-784, 1901.

2° La vitesse d'inversion du saccharose :

HCl + saccharose. $K = 791$.

HCl + saccharose + acétate. $K = 857,5$.

Les auteurs donnent l'interprétation suivante de ces résultats expérimentaux :

1° L'inversion du saccharose se produit exactement avec la même vitesse en présence de l'acétate de méthyle ou en son absence ;

2° La vitesse de décomposition de l'acétate de méthyle est presque la même avec ou sans saccharose. Il semble qu'il y ait pourtant une tendance à une action plus rapide en présence de saccharose. En résumé, disent-ils, les deux réactions étudiées, se produisent avec la même vitesse, séparément et simultanément, il n'y a donc pas de partage de l'acide ; c'est une preuve nouvelle que les réactions sont purement catalytiques ; elles sont dues à des actions de milieu, et il n'y a donc pas lieu de supposer la formation de substances chimiques intermédiaires.

A la même époque, COPPADORO ⁽¹⁾ étudie expérimentalement l'hydrolyse conjuguée du saccharose et de l'acétate de méthyle d'une façon plus approfondie. Il se demande également si « quelle que soit l'hypothèse admise sur le mécanisme interne de la réaction, on ne peut y introduire l'idée d'une sorte de préférence de l'acide sur la substance catalysée ». Pour cela, il compare les vitesses de réaction effectuées séparément ou simultanément. Il considère, dans chacun des cas, les vitesses de réaction comme monomoléculaires ; elles sont calculées avec la formule habituelle. Les tableaux suivants résument ce travail : (les constantes sont multipliées par 10^4).

(1) COPPADORO, *Gazzetta Chimica Italiana*, 31, I, 425, 1901.

TABLEAU I

Inversion du sucre

CONCEN- TRATION de l'acide	CONCEN- TRATION du sucre	TEMPÉ- RATURE	HCl :			SO ⁴ H ² :		
			sans acétate	avec 1 cm ³ d'acé- tate	avec 2 cm ³ d'acé- tate	sans acétate	avec 1 cm ³ d'acé- tate	avec 2 cm ³ d'acé- tate
N/2,5	8 %	25°	19,83	19,68	»	»	»	»
N/12,5	16 %	40°	63,05	57,69	49,81	32,98	23,49	20,90
N/25	16 %	40°	16,87	13,77	12,74	9,11	8,60	8,37

TABLEAU II

Catalyse de l'acétate de méthyle

CONCEN- TRATION de l'acide	CONCEN- TRATION de l'acétate	TEMPÉ- RATURE	HCl :		SO ⁴ H ² :	
			sans sucre	avec sucre	sans sucre	avec sucre
N/2,5	1 cm ³	25°	16,25	16,54	»	»
N/12,5	1 —	40°	9,13	10,25	5,78	6,47
»	2 —	»	9,85	11,77	6,47	7,49
N/25	1 —	»	4,70	5,42	3,23	3,66
»	2 —	»	5,01	5,74	3,39	3,69

On remarque dans tous les cas que la présence d'acétate diminue la vitesse d'inversion du sucre et que la présence de saccharose augmente la vitesse d'hydrolyse de

l'acétate. COPPADORO donne l'explication suivante du phénomène.

Le sucre seul n'a aucune action sur l'acétate, et la décomposition lente que ce dernier subit en solution aqueuse n'est nullement accélérée en présence de sucre. La raison semble la suivante : la présence du sucre fait diminuer la quantité d'eau, l'acidité augmente et, par conséquent, la constante. En éliminant l'influence du volume occupé par le sucre et en laissant constante la quantité d'eau, on trouve pour :

HCl N/12,5 :	
CATALYSE DE 1 CENTIMÈTRE CUBE d'acétate de méthyle	CATALYSE DE 2 CENTIMÈTRES CUBES d'acétate de méthyle
Sans sucre : $K = 9,13$	$K = 9,85$
Avec 4 g. de sucre : $K = 9,18$	$K = 9,83$

Dans ces deux groupes respectivement les valeurs de K peuvent être considérés comme égales ; l'augmentation de la constante ne dépend donc pas de l'influence du sucre comme substance capable d'agir chimiquement, mais du volume qu'il occupe dans la solution. Le sucre se comporte dans l'hydrolyse de l'acétate de méthyle comme une substance neutre quelconque, occupant un volume déterminé et ne subissant aucune décomposition. En remplaçant, par exemple, du sucre non interverti par la quantité correspondante de sucre interverti, on remarque que la vitesse ne varie pas :

Catalyse avec HCl N/12,5 et sucre non interverti.	$K = 10,25$
— — — interverti. . . .	$K = 10,41$
Catalyse avec HCl N/25 et sucre non interverti. .	$K = 5,42$
— — — interverti.	$K = 5,35$

Puisque, d'autre part, la présence d'acétate modifie la vitesse d'hydrolyse du sucre, COPPADORO admet dans ce cas également une modification du milieu, en excluant

l'influence de l'action catalytique de l'acétate lui-même. Il n'y aurait donc d'après cela aucune influence réciproque d'un corps sur l'autre.

Il est curieux de constater que, dans cette explication, COPPADORO fait totalement abstraction du caractère particulier de la seconde substance. Il considère qu'elle agit seulement vis-à-vis de la première, comme une substance neutre quelconque, non susceptible elle-même de se transformer sous l'influence du catalyseur, en n'entrevoquant qu'un simple effet de déplacement tel qu'il sera ultérieurement défini par LEWIS.

On voit donc que pour Victor HENRI et LARGUIER DES BANCELS, comme pour COPPADORO, il n'est pas question d'une action réciproque des deux corps. Il n'est pas moins curieux de constater, dans un autre ordre d'idées, que ces recherches soient passées à leur époque totalement inaperçues et qu'à part quelques lignes qui leur sont consacrées dans l'ouvrage de WOKER⁽¹⁾, elles ne soient citées dans aucun ouvrage récent sur la catalyse.

Dans des études plus récentes, LEWIS⁽²⁾ et BURROWS⁽³⁾ recherchent quelle peut être l'action d'un corps catalysable sur un autre corps également catalysable (sucre et acétate de méthyle).

LEWIS⁽²⁾ distingue deux effets :

1° *Effet du sucre sur l'acétate de méthyle.* — Si, dans une solution eau-acétate, on ajoute du sucre, la solution contient la même masse d'eau, mais la concentration en volume de chaque constituant diminue. La concentration

(1) G. WOKER, *Die Katalyse*.

(2) LEWIS, *Journ. Chem. Soc. of London*, 111-389, 1917.

(3) BURROWS, *Journ. Chem. Soc. of London*, 119-1789, 1921.

de « l'eau libre » étant devenue plus faible ; l'auteur fait sur la constante de vitesse de l'acétate une première correction due à la variation de la dilution du catalyseur et à celle de l'eau. A cette correction il en ajoute une seconde inverse de la précédente, c'est celle de l'effet anticatalytique ou effet retardateur de l'eau. L'auteur étudie l'effet du sucre sur l'éther-sel avec CCl_3COOH décinormal à 35° . La valeur de la constante monomoléculaire de l'hydrolyse de l'éther déterminée de la façon ordinaire est de $1.572, 10^{-3}$. En ajoutant 8 grammes de sucre à la solution précédente (100 cm^3), elle contient donc la même masse d'eau, mais la concentration en volume de chaque constituant devient plus faible, de sorte que l'effet stoechiométrique est diminué. La constante déterminée en présence de sucre est de $1.602, 10^{-3}$. Après avoir fait la correction destinée à tenir compte du changement de concentration en volume, LEWIS ajoute encore celle due à l'effet anticatalytique de l'eau et trouve comme valeur finale $1, 53, 10^{-3}$, valeur légèrement inférieure à celle obtenue en l'absence de sucre. Il conclut que le sucre est un faible catalyseur négatif de la réaction, mais que l'effet catalytique du sucre composé à celui de l'eau est négligeable.

2° *Effet de l'acétate de méthyle sur le sucre.* — LEWIS considère l'inversion du sucre comme une réaction bimoléculaire et tient encore compte de la variation de la concentration de l'eau. Il conclut que l'acétate fonctionne comme un catalyseur négatif par rapport au sucre.

BURROWS (1) calcule tout d'abord la constante de vitesse comme pour une réaction monomoléculaire, mais

(1) BURROWS, *Loc. cit.*

il reconnaît par la suite qu'il faut tenir également compte de la variation de la concentration initiale de l'eau et fait une correction sur la constante.

Cette valeur de la constante corrigée $K_c = K/W$ (W est la concentration de l'eau en molécules-grammes par litre) représente donc la vitesse d'hydrolyse de l'éther après correction de la concentration initiale de l'eau.

Dans toutes les expériences citées par cet auteur, on constate une augmentation de la constante en présence du sucre. Antérieurement, cet auteur avait étudié également l'hydrolyse de l'acétate de méthyle en présence d'un mélange d'acétone⁽¹⁾, et il avait conclu de cette recherche que si l'on considère la concentration totale de l'eau comme représentant sa masse active, la vitesse d'hydrolyse croît lorsque la concentration de l'eau diminue, ce qui indique le rôle anticatalytique de l'eau. Il rapproche ce dernier cas du précédent et conclut que l'influence du sucre à un effet accélérateur sur la vitesse d'hydrolyse de l'acétate, mais il ajoute que l'accroissement observé ne peut être attribué entièrement à la variation de la quantité d'eau totale de la solution.

L'analyse de ces mémoires montre qu'il existe entre eux de nombreuses contradictions.

VICTOR HENRI et LARGUIER DES BANCELS trouvent que les deux réactions se produisent avec la même vitesse séparément et simultanément.

COPPADORO n'admet aucune autre influence réciproque que celle d'un changement de milieu.

LEWIS trouve que le sucre apparaît comme un catalyseur négatif vis-à-vis de l'éther, alors que BURROWS arrive

(1) BURROWS, *Journ. Chem. Soc. of London*, 115, 1230, 1919.

à la conclusion contraire. De plus, il y a également de nombreuses contradictions expérimentales.

La question demeure donc entière. Ces divers auteurs ne considèrent que l'effet du déplacement dû à l'introduction de la seconde substance, c'est-à-dire indépendant de son caractère hydrolysable personnel. Aucun ne fait remarquer, qu'à partir d'une certaine dilution, le catalyseur peut, soit provoquer une action de sélection favorisant l'une des réactions au détriment de l'autre, soit même n'être plus en quantité suffisante pour hydrolyser simultanément les deux substances. Ce dernier cas, ne peut évidemment se produire qu'à de très grandes dilutions. Malgré les difficultés expérimentales, il nous a paru, pour mettre en évidence cette action, intéressant de reprendre la question en employant des concentrations du catalyseur beaucoup plus faibles. Ces recherches ont été faites aux températures de 25° et de 35° avec des concentrations N/2 à N/100 du catalyseur, et au delà de cette dilution à la température seule de 35°, à cause de la lenteur de la réaction.

Nous avons également recherché à côté de l'étude de ce phénomène, la variation de l'activité des ions H au sein de la solution, et déterminé la valeur des accroissements critiques des réactions simples ou conjuguées du saccharose et de l'acétate de méthyle.

DEUXIÈME PARTIE

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE III

DESCRIPTION DES APPAREILS ET PRÉPARATION DES SOLUTIONS

Thermostat. — Le schéma ci-joint montre le fonctionnement du thermostat chauffé et réglé électriquement.

Un régulateur de température R à acétone et mercure, peut, grâce au contact qui s'établit dans le capillaire C entre le mercure et une pointe de platine, ouvrir et fermer le circuit traversant les bobines de l'électro E du relai selon les variations de température. A l'ouverture ou à la fermeture de ce circuit correspondent l'extinction ou l'allumage des lampes chauffantes L_1 L_2 placées dans une boîte calorifugée sous le réservoir du thermostat T. L'eau était maintenue à niveau constant, et agitée d'une manière régulière et continue. La température du thermostat était observée avec un thermomètre de précision vérifié avant l'emploi. L'écart de température obtenu par

ce mode de chauffage était de l'ordre de $0^{\circ},02$ dans le bain d'eau du thermostat, entre l'allumage et l'extinction des lampes, ce qui permet d'affirmer que les variations de température dans le milieu étaient sensiblement nulles.

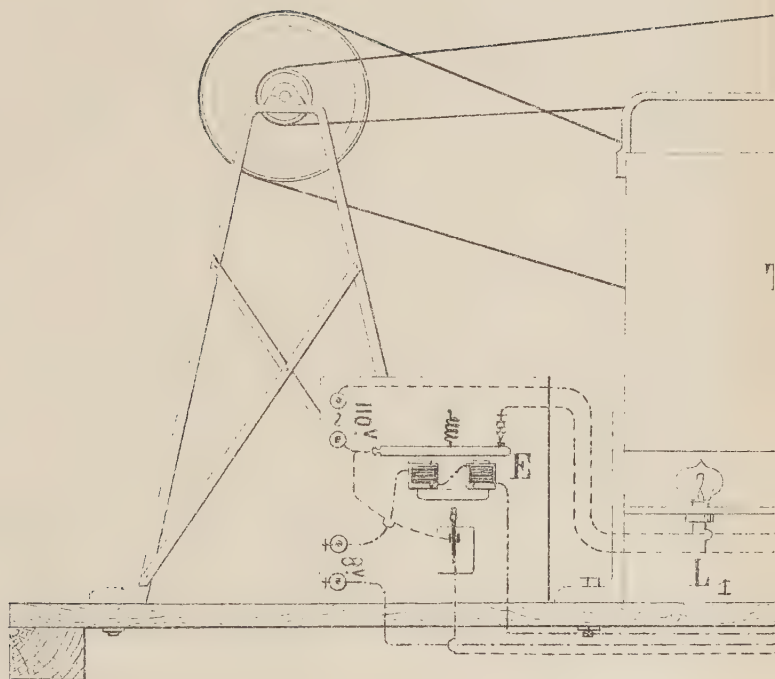
Purification des produits. — Nous avons employé de l'acétate de méthyle pur du commerce, purifié par la méthode suivante : Après distillation sur du carbonate de sodium desséché, le produit était mis en présence d'une petite quantité de chlorure de calcium pur fondu et agité énergiquement. Après une nouvelle distillation, l'éther était traité plusieurs fois et distillé finalement en présence de P_2O_5 . L'acétate de méthyle provenant de cette distillation était fractionné dans une longue colonne, recueilli en atmosphère sèche et conservé dans de petits flacons bouchés et paraffinés. Nous n'avons recueilli, au cours de cette distillation fractionnée, que la portion passant à $57^{\circ}2$, dont la densité déterminée au pycnomètre d'OSWALD a varié, au cours des différentes préparations que nous avons faites, entre :

$$d_{10} = 0,9372 \quad \text{et} \quad d_{10} = 0,9400.$$

Le saccharose utilisé était du saccharose pur pour microbiologie R. A. L.

L'eau de conductibilité fut préparée selon la méthode habituelle par distillation d'une solution faible de permanganate de potassium, légèrement acidulée, et barbotage dans une solution de baryte hydratée. L'appareil était construit entièrement en verre Pyrex avec un système constitué par une colonne à ponce sulfurique et un

The
Schem



ermostat .

de principe.

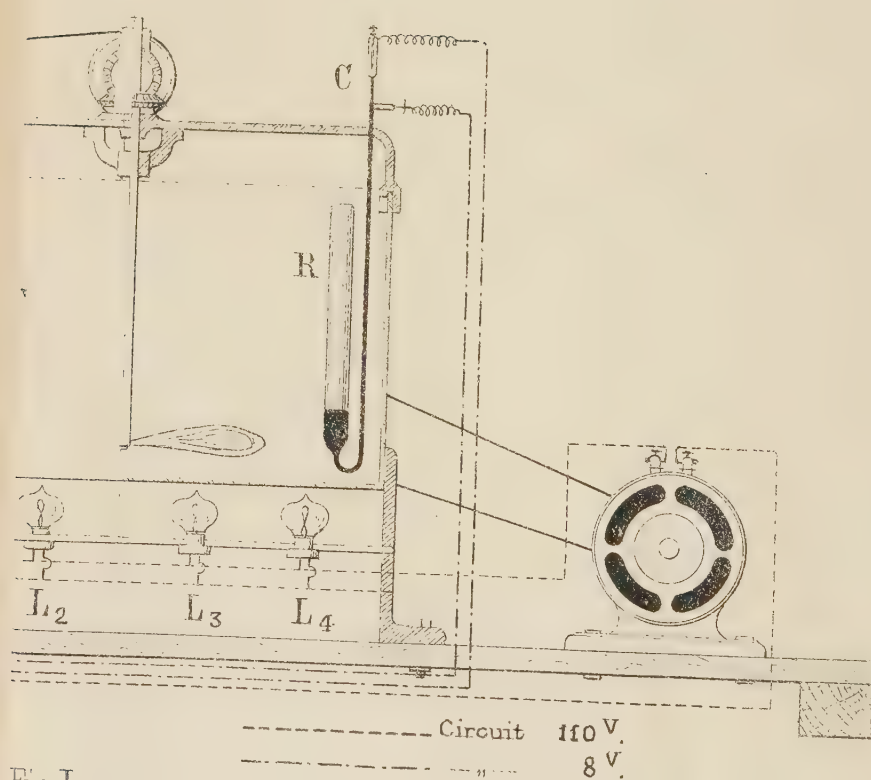


Fig I.

tube à chaux sodée, destinés à retenir les vapeurs d'ammoniaque et l'acide carbonique de l'air qui rentrait dans l'appareil au moment des prélèvements. Nous avons obtenu, au moyen de cet appareil, de l'eau dont nous avons mesuré la conductibilité. Les valeurs trouvées à diverses reprises ont varié entre 1,4 et $1,1 \cdot 10^{-6}$ ohms. C'est avec cette eau que nous avons préparé toutes les solutions ; elle nous a servi également pour les titrages dans les hydrolyses de l'acétate de méthyle.

Préparation des solutions. Les solutions furent préparées de la façon suivante :

Ether simple. — Dans une fiole en verre Pyrex passée à la vapeur, séchée et placée dans le thermostat, on introduisait 50 cm^3 d'HCl N/x et 50 cm^3 d'eau, auxquels on ajoutait après équilibre de température 5 cm^3 d'éther. Après avoir fermé le flacon et agité le mélange, on faisait un prélèvement titré avec une solution d'eau de baryte à un degré de dilution convenable. Pour éviter, au cours des prises d'essai, les changements de concentration de l'éther, dus à l'évaporation, les bouchons de caoutchouc qui fermaient les fioles étaient traversés par un tube en verre Pyrex plongeant au-dessous de la surface du liquide et par lequel on faisait les prélèvements au moyen d'une pipette graduée. Nous avons employé ce dispositif pour toutes les solutions, éther, sucre, ou réactions conjuguées.

Saccharose. — Vingt grammes de saccharose étaient dissous dans de l'eau de conductibilité portée à l'ébullition et après filtration amenés à un volume de 100 cm^3 auxquels on ajoutait après refroidissement deux gouttes d'aldéhyde formique pour empêcher les moisissures. On

préparait d'autre part 100 cm^3 de la solution du catalyseur. Après équilibre de température dans le thermostat, les deux solutions étaient mélangées.

Réactions conjuguées. — A 100 cm^3 de la solution à 20 % de saccharose, on ajoute 100 cm^3 de catalyseur et 10 cm^3 d'éther. Après mélange des solutions, les titrages sont effectués ainsi qu'il est indiqué au chapitre suivant.

CHAPITRE IV

MÉTHODE DE MESURE

a) Éther simple et éther conjugué. — Au temps T zéro et à des temps t_1 , t_2 , etc., on prélève 2 cm^3 de la solution (5 cm^3 , pour les solutions avec le catalyseur $N/200$) qui sont introduits dans une fiole à dosage contenant 10 cm^3 d'eau de conductibilité.

L'acide acétique mis en liberté, est titré à la goutte avec une solution de baryte et avec une burette de précision graduée en $1/20^\circ\text{ cm}^3$. Les dosages sont faits en présence de phénolphthaléine et jusqu'à coloration rose persistant 30 secondes.

b) Saccharose simple et saccharose conjugué. — Pour doser la quantité de sucre hydrolysé, nous avons employé un polarimètre Jobin avec lampe à vapeur de mercure. Les mesures ont été faites avec la raie verte de longueur d'onde $\lambda = 4561\text{ \AA}$ et avec une précision de $0^\circ,01$. Pour chaque valeur, nous avons fait quatre à six lectures et pris la moyenne. Les tubes servant aux mesures étaient des tubes en verre Pyrex de 20 centimètres de longueur, calorifugés extérieurement avec un ciment à l'amiante. Ils étaient placés dans une gaine métallique immergée dans le thermostat, de manière à conserver une température constante. Avant le début de chaque série d'essais, les tubes nettoyés étaient placés dans la gaine pendant

douze heures. Dans ces conditions, les différences de température à l'intérieur du tube de verre et de la gaine plongée dans le thermostat étaient négligeables. Toutefois, au cours de nos essais, nous avons constaté, que si on laissait trop longtemps la même solution à l'intérieur du tube polarimétrique, on constatait des différences appréciables de lecture entre la solution placée dans le flacon et la solution placée dans le tube. Dans ces conditions, nous avons effectué le remplissage des tubes avant chaque lecture. Dans les essais qui ont été effectués avec un catalyseur concentré (HCl N à HCl N/20) nous avons noté le temps du mélange et le temps de la première lecture et extrapolé pour avoir la valeur initiale. Dans les essais à faible concentration du catalyseur, nous avons pris comme temps t_0 , la valeur de l'angle lu au polarimètre.

Dans l'étude des réactions conjuguées, nous avons toujours mesuré en premier lieu la vitesse d'hydrolyse de l'éther puis la vitesse d'inversion du sucre, en faisant les corrections telles qu'elles ont été indiquées précédemment pour la détermination de l'angle initial de rotation.

Détermination de l'angle correspondant à t_∞ . — Chaque fois qu'il a été possible de le faire et notamment pour les dilutions du catalyseur comprises entre N et N/100, nous avons déterminé les temps infinis après avoir laissé les solutions atteindre l'équilibre final dans le thermostat. Dans les autres cas, nous avons placé les solutions dans un tube scellé immergé pendant deux minutes dans l'eau bouillante. Cette façon de procéder est celle qui amène le moins d'erreurs sur la valeur finale de l'angle de rotation.

Nous avons remarqué, en effet, que si l'on augmentait cette durée ou si l'on maintenait la solution plus longtemps à une température inférieure (50° à 60°), il se produisait des variations de l'ordre de 30 minutes, donnant dans tous les cas une valeur plus positive au pouvoir rotatoire final. Ces variations seraient dues, d'après LOWRY, à une troisième transformation isomérique du glucose, en équilibre avec les formes α et β déjà connues.

Variation des angles initiaux et finaux dans les réactions conjuguées. — Entre les valeurs initiales des angles de rotation, des réactions simples et des réactions conjuguées, nous avons constaté une différence dont la moyenne est de $0^{\circ}50$ (15° au lieu de $15^{\circ}55$ pour l'angle initial). Les observations que nous avons faites diffèrent donc de celles indiquées par LAMBLE et LEWIS ⁽¹⁾ qui ne trouvent, en présence d'acétate, aucune influence sur le pouvoir rotatoire initial.

La valeur finale du pouvoir rotatoire est également affectée, par suite de la présence dans la solution conjuguée des produits d'hydrolyse de l'éther-sel et le sens de cet angle, considéré en valeur absolue, est toujours supérieur à celui de l'inversion simple correspondante du saccharose.

(1) LAMBLE et LEWIS, *Journ. Chem. Soc., London*, 111-383, 1917.

CHAPITRE V

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Calcul des constantes de vitesse. — Nous avons d'abord recherché si le mode de calcul habituel des réactions monomoléculaires $K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ pouvait être appliqué aux réactions conjuguées.

Les graphiques 1 et 2 obtenus avec l'acide chlorhydrique décinormal comme catalyseur montrent les courbes obtenues si l'on porte en abscisses les temps et en ordonnées le nombre de centimètres cubes de la solution de baryte employés pour neutraliser l'acide acétique mis en liberté dans la réaction d'hydrolyse de l'éther-sel, ou les angles correspondant à l'inversion du sucre (1).

Dans les tableaux 1 et 2 nous avons donné, à titre d'exemple, la marche de l'hydrolyse simple et conjuguée de l'acétate de méthyle et du saccharose à 35° en présence d'acide chlorhydrique cinquantième normal comme catalyseur. Dans la première colonne de ces tableaux, on a indiqué les temps t exprimés en minutes ; dans la seconde, la valeur de la quantité transformée ou temps t , c'est-à-dire la valeur de $a/a-x$; dans la troisième, la constante de vitesse obtenue K , et, dans la quatrième colonne, la différence en valeur absolue de la constante moyenne K_m de la constante trouvée.

(1) On remarque, sur le graphique n° 1, le décalage initial de la réaction conjuguée par rapport à la réaction simple et la valeur différente des angles de rotation dus, comme il a été dit précédemment, à la présence dans la solution de l'éther-sel ou de ses produits d'hydrolyse.

TABLEAU I

Hydrolyse du saccharose à 35°

SACCHAROSE SIMPLE			
HCl N/50 = 10 $\frac{c}{m}$ ³			
Sucre 20 % = (0,585) Mol			
<i>t mn</i>	$\log. \frac{a}{a-x}$	K mono. 10 ⁵	E = Km - K
480	0,06	28,744	+ 0,3
960	0,12	28,74	+ 0,3
2220	0,28	29,03	+ 0,01
3300	0,42	29,98	- 0,94
4440	0,56	28,84	+ 0,2
5400	0,68	28,96	+ 0,08
Km = 29,04.10 ⁵			

TABLEAU II

SACCHAROSE CONJUGUÉ			
HCl N/50 = 100 $\frac{c}{m}$ ³			
Sucre = (0,583) Mol + 10 $\frac{c}{m}$ ³ . CH ³ COOCH ³			
<i>t mn</i>	$\log. \frac{a}{a-x}$	K mono. 10 ⁵	E = Km - K
540	0,06	25,56	+ 0,7
1200	0,14	25,6	+ 0,6
1800	0,210	26,25	+ 0,1
2880	0,317	25,36	+ 0,9
4320	0,505	26,91	- 0,65
5760	0,675	27,0	- 0,74
Km = 26,26.10 ⁵			

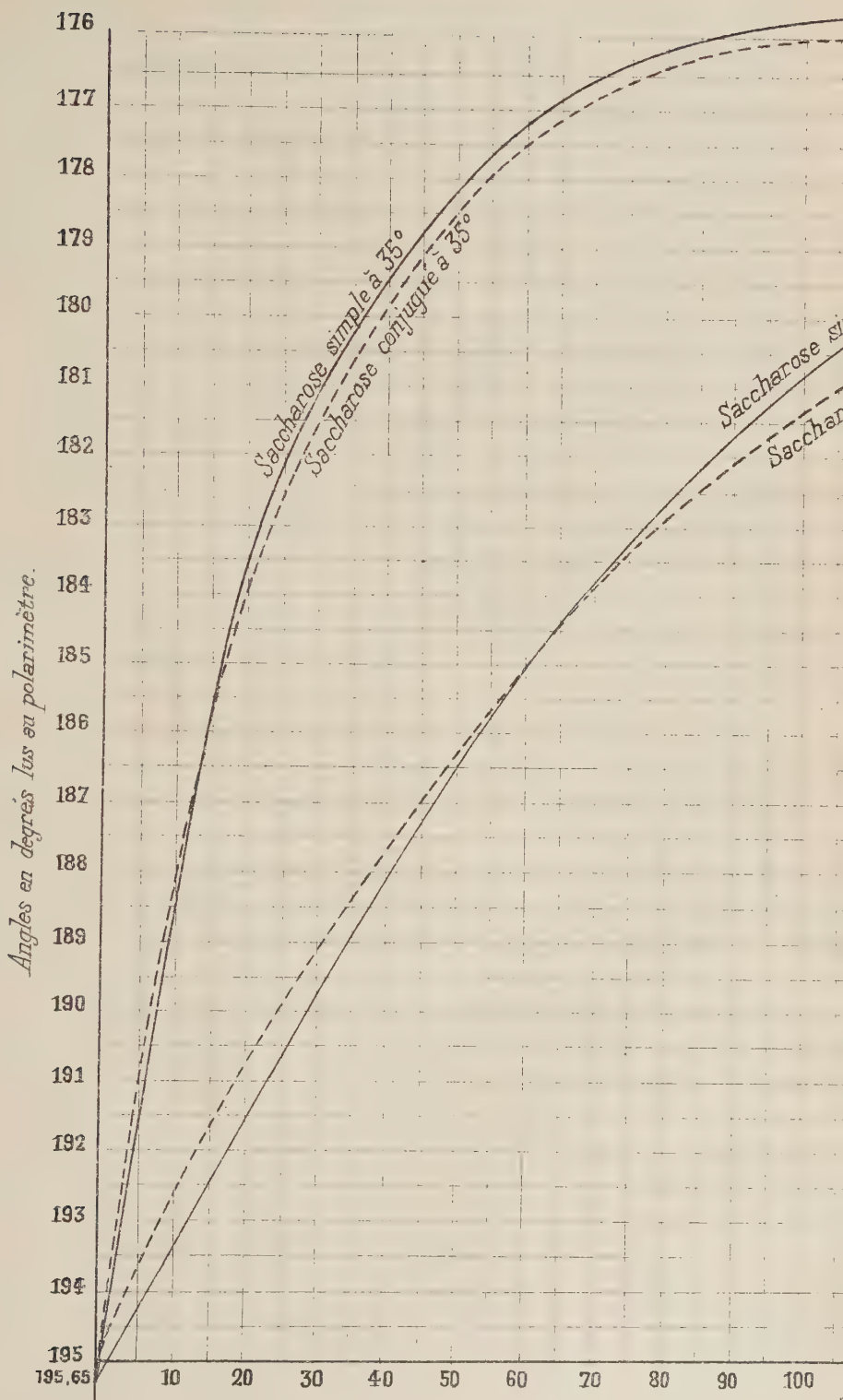
TABLEAU III

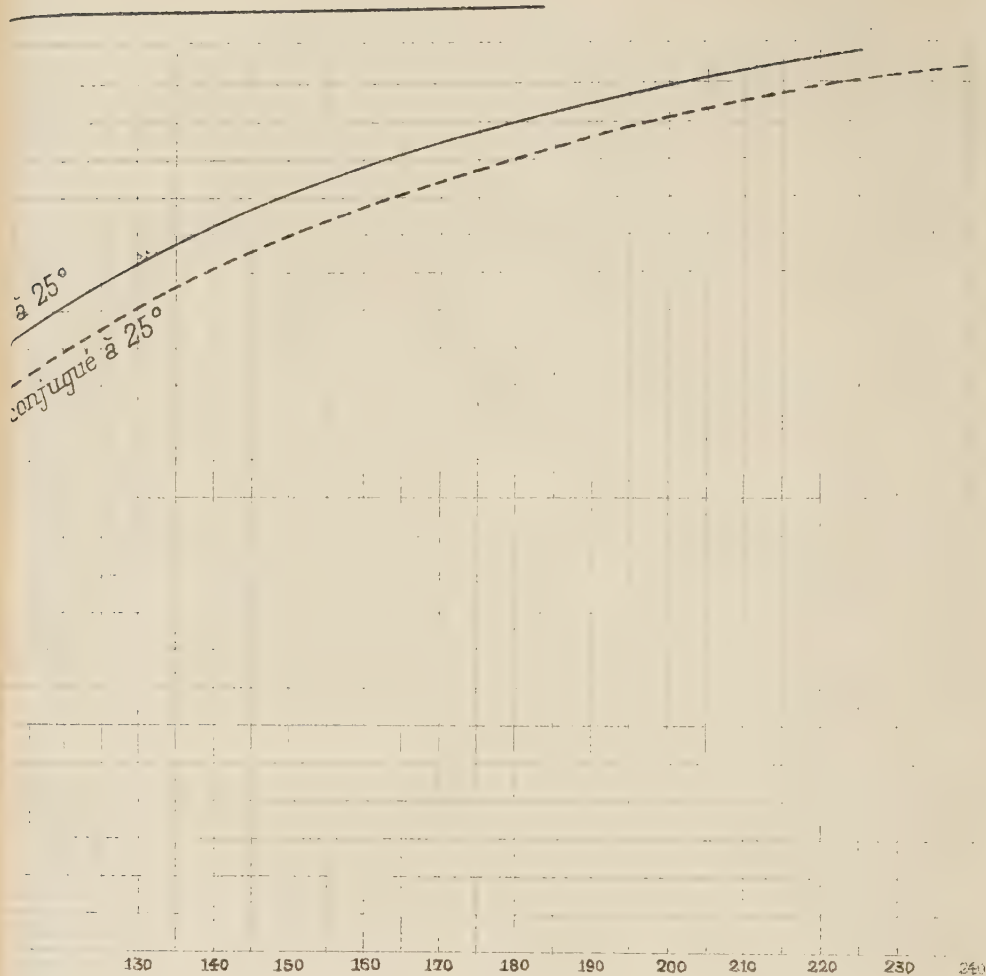
Hydrolyse de l'acétate de méthyle à 35°

ACÉTATE SIMPLE			
HCl N/50 = 50 ‰ ³ H ₂ O = 50 ‰ ³ + CH ₃ COOCH ₃ = 5 ‰ ³ (0,63) Mol			
<i>t mn</i>	$\log. \frac{a}{a-x}$	K mono. 10 ⁵	E = Km - K
1200	0,10	19,00	— 0,4
2160	0,172	18,33	+ 0,3
2880	0,236	18,88	— 0,2
4440	0,36	18,50	+ 0,1
5760	0,464	18,56	+ 0,06
7200	0,58	18,56	+ 0,06
Km = 18,62.			

TABLEAU IV

ACÉTATE CONJUGUÉ			
HCl N/50 = 100 ‰ ³ Sucre 20 ‰ - 100 ‰ ³ + 10 ‰ ³ CH ₃ COOCH ₃			
<i>t mn</i>	$\log. \frac{a}{a-x}$	K mono. 10 ⁵	E = Km - K
1380	0,10	16,70	— 0,04
2700	0,20	16,00	+ 0,6
3600	0,264	16,50	+ 0,1
4320	0,32	17,06	— 0,46
5760	0,408	16,32	+ 0,3
7200	0,533	17,05	— 0,4
Km = 16,60.			

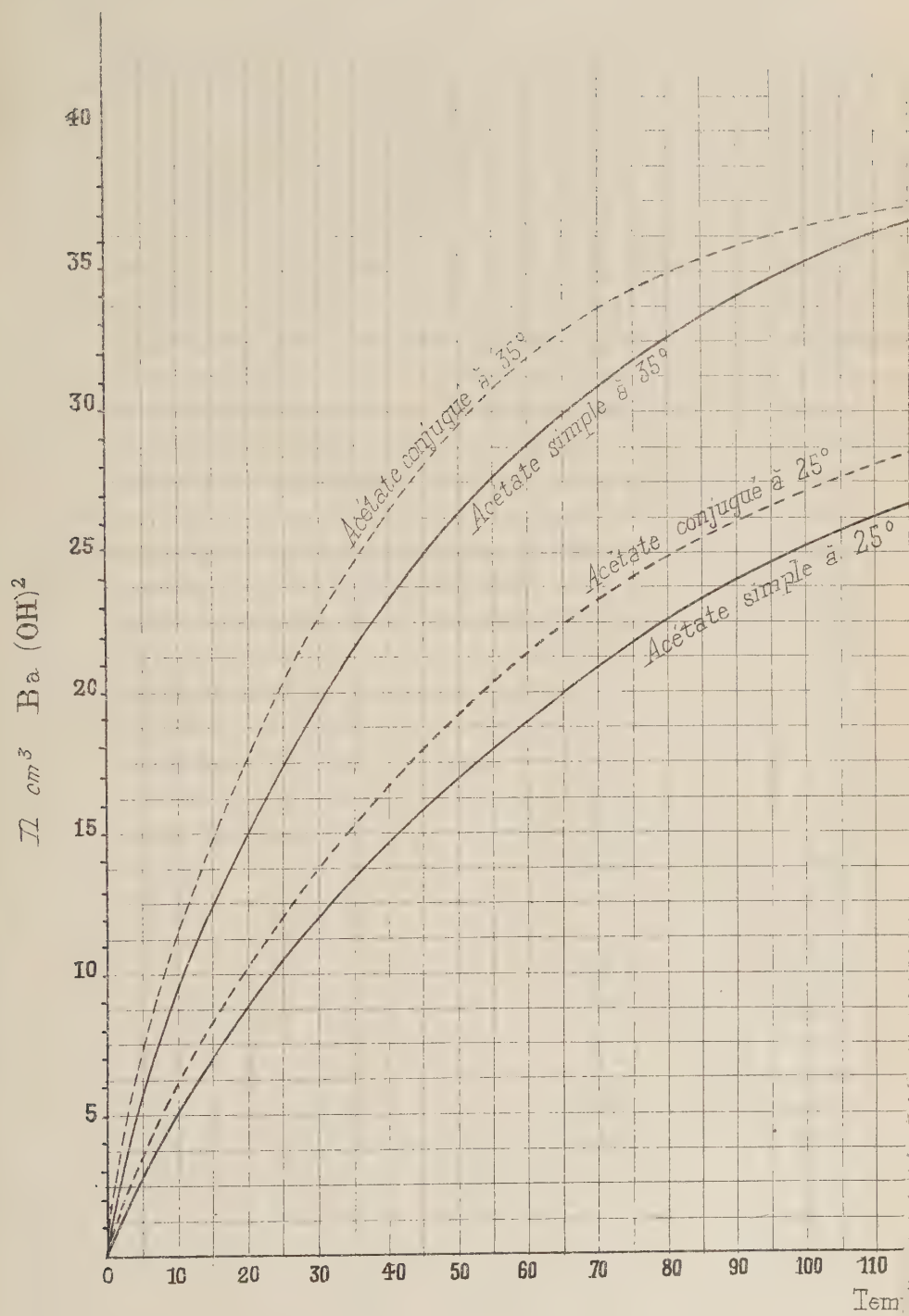


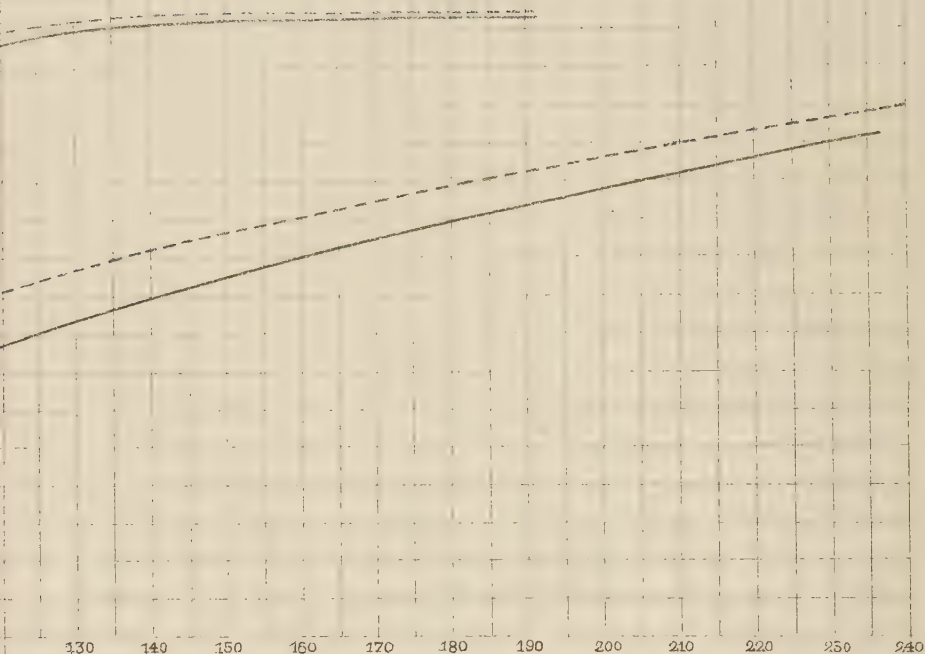


Hydrolyse du Saccharose. Simple et conjugué.

à 25 et 35° Catalyseur : $\text{H.Cl. } \frac{\text{N}}{10}$.

120 130 140 150 160 170 180 190 200 210 220 230 240
ips en heures.
Fig. II.





Hydrolyse de l'Acétate Simple et conjugué.

à 25 et 35° Catalyseur : H.Cl. N/10 .

0 130 140 150 160 170 180 190 200 210 220 230 240

et heures.

fig. III.

Ces résultats expérimentaux montrent que si on désigne par :

a la quantité initiale de la substance à hydrolyser ;

x la quantité hydrolysée au temps t ;

K la constante de vitesse ;

on peut écrire qu'au temps t on a :

$$\frac{dx}{dt} = K(a - x)$$

ou

$$\frac{dx}{a - x} = K dt$$

qui, après intégration, donne :

$$\text{Ln}(a - x) = Kt + C^{\text{te}}$$

comme pour $t = \text{zéro}$; $x = \text{zéro}$.

$$C^{\text{te}} = \text{Ln } a$$

on a donc :

$$\text{Ln}(a - x) = \text{Ln } a - Kt$$

ou en remplaçant les logarithmes par les antilogarithmes :

$$a - x = a \cdot e^{-Kt}.$$

Valeurs expérimentales des constantes de vitesses. — Pour ne pas allonger inutilement cet exposé, nous avons rassemblé dans les tableaux V et VI les valeurs des constantes de vitesse des réactions simples et conjuguées de l'acétate de méthyle et du saccharose déterminées aux températures de 25° et de 35°.

Ces constantes sont les valeurs moyennes de trois ou quatre séries d'expériences effectuées avec chacune des dilutions du catalyseur.

Dans chaque série, le nombre de prélèvements faits pour les dosages ou les lectures au polarimètre, n'a jamais été inférieur à 8.

TABLEAU V

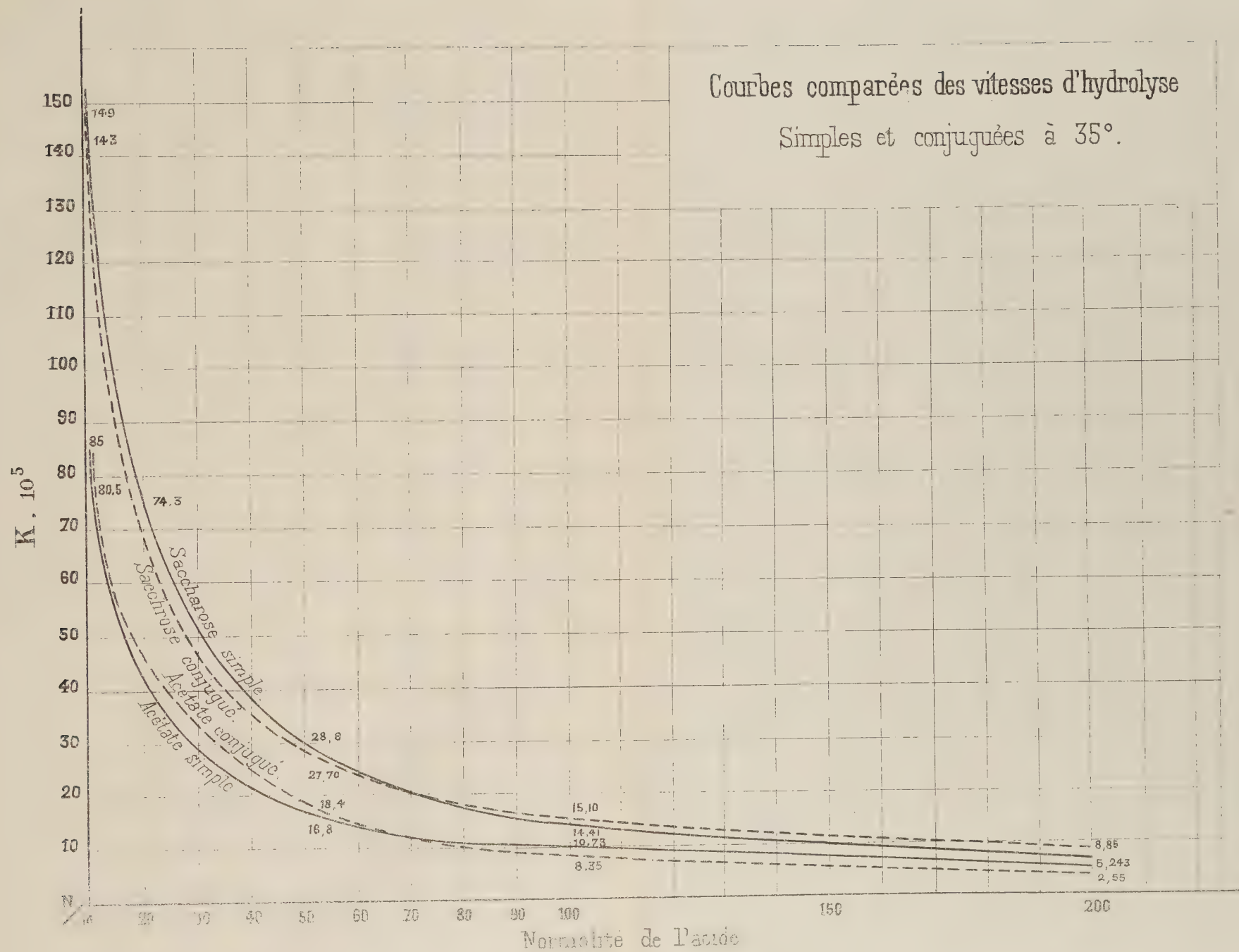
CONCEN- TRATION du catalyseur dans la solution	ACÉTATE DE MÉTHYLE SIMPLE			ACÉTATE DE MÉTHYLE CONJUGUÉ		
	K35°10 ⁵	K25°10 ⁵	$\frac{K_{35}}{K_{25}}$	K35°10 ⁵	K25°10 ⁵	$\frac{K_{35}}{K_{25}}$
N/2 (0,998 N)	768	326	2,36	899	393	2,29
N/10	159	67,1	2,35	174	75,6	2,32
N/20	80,54	33,9	2,37	85,4	37,0	2,30
N/40	41,3	17,65	2,34	44,1	18,5	2,38
N/100	16,8	7,11	2,36	18,4	7,50	2,4
N/200	10,73	4,45	2,40	8,65	3,74	2,31
N/400	5,24	»	»	4,55	»	»
			$Km \frac{25}{35} = 2,372$			$Km \frac{35}{25} = 2,33$

TABLEAU VI

CONCEN- TRATION du catalyseur dans la solution	SACCHAROSE SIMPLE			SACCHAROSE CONJUGUÉ		
	K35°10 ⁵	K25°10 ⁵	$\frac{K_{35}}{K_{25}}$	K35°10 ⁵	K35°10 ⁵	$\frac{K_{35}}{K_{25}}$
N/2 (0,998 N)	1832	483	3,80	1602	393	3,82
N/10	298	78,00	3,81	280	74	3,79
N/20	149	40,00	3,72	143	37,5	3,81
N/40	74,5	19,30	3,88	68,4	17,9	3,82
N/100	28,88	7,60	3,78	27,7	7,2	3,85
N/200	14,41	3,83	3,77	15,10	3,92	3,85
N/400	7,243	»	»	8,86	»	»
			$Km \frac{35}{25} = 3,80$			$Km \frac{35}{25} = 3,82$

Courbes comparées des vitesses d'hydrolyse

Simple et conjuguées à 35°.



Dans la figure n° 4, nous avons porté en abscisses les valeurs de la normalité du catalyseur, en ordonnées, celles des constantes de vitesses multipliées par 10^3 . On obtient de cette façon un système conjugué de courbes pour les hydrolyses des corps simples et conjugués.

Ce système montre l'allure générale du phénomène. On voit dans chacun des cas étudiés le parallélisme de la décroissance des réactions simples et conjuguées, en fonction de la dilution du catalyseur, jusqu'à un point minimum, d'activité catalytique, à partir duquel l'effet mutuel des deux réactions conjuguées est inversé par rapport aux réactions simples et tend avec la dilution du catalyseur vers une limite sensiblement de même valeur pour chacune des réactions.

Pour mieux faire ressortir la valeur et l'influence réciproque des réactions simples et conjuguées aux dilutions moyennes et aux dilutions faibles du catalyseur, nous avons porté dans les graphiques des figures 5 et 6, les temps exprimés en heures, en abscisses, et les valeurs de $\log. a/a - x$, en ordonnées.

Ces graphiques montrent :

1° les variations des constantes de vitesse simples et conjuguées de l'éther-sel et du saccharose ;

2° le changement de sens de la variation déjà observée dans la courbe n° 4 avec la solution centième normale du catalyseur, à partir de laquelle on constate, ainsi qu'il a déjà été dit, une inversion générale du phénomène qui se vérifie pour la dilution N/400 du catalyseur aux températures auxquelles ces vitesses de réaction ont été étudiées ;

3° Si l'on compare entre eux les deux graphiques, on voit que les variations observées sur l'un ou l'autre des

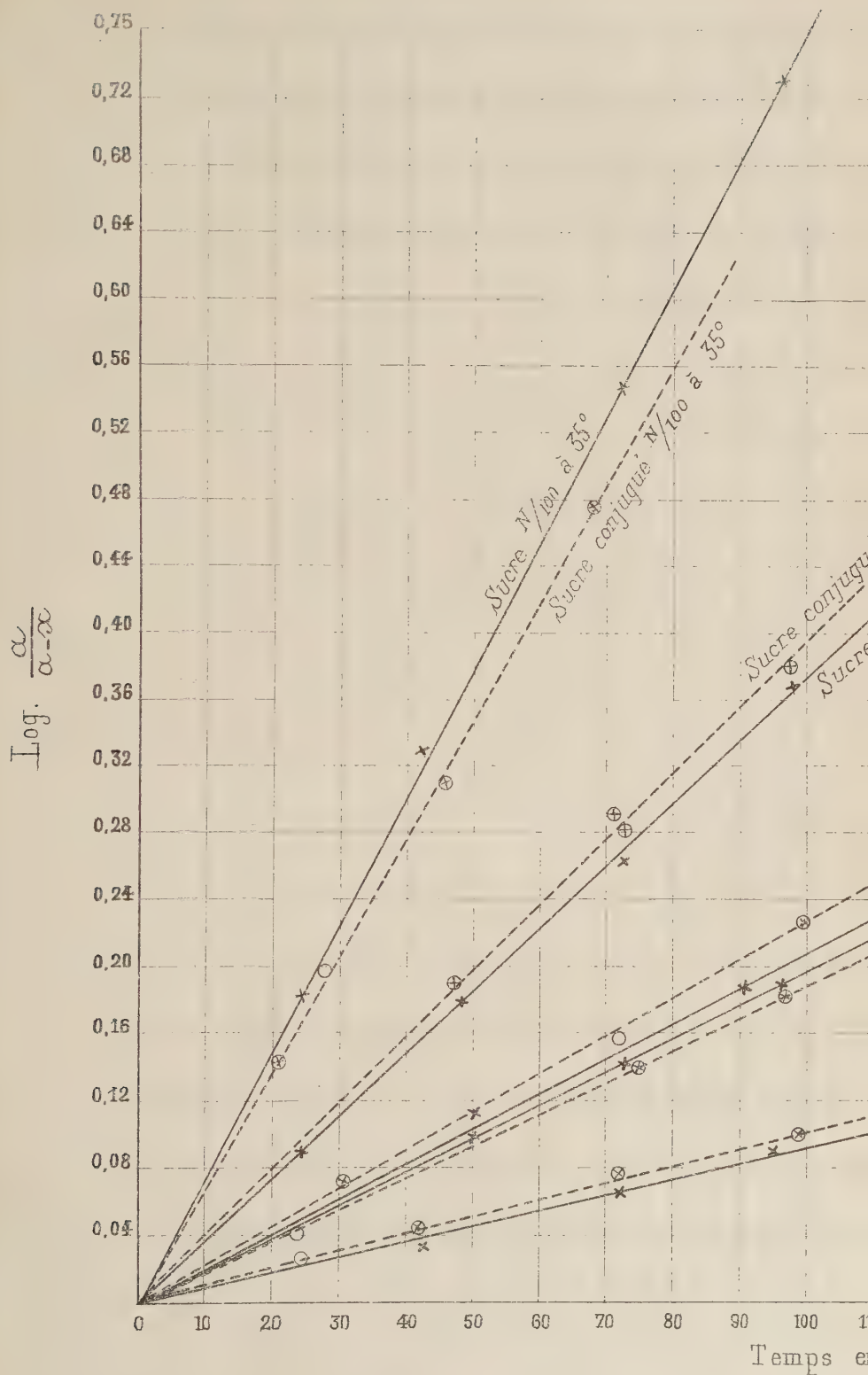
deux systèmes sont de valeurs sensiblement égales et de signes contraires.

Hydrolyse de l'acétate en présence d'un corps neutre. — Les résultats expérimentaux précédemment acquis, nous ont amené à rechercher quel pouvait être le mode d'action du sucre par rapport à l'acétate de méthyle, dans les hydrolyses conjuguées, et à déterminer si cette action est due à son volume propre, à l'état solide, ou à son volume en solution. Pour cela, nous avons effectué à un certain nombre de concentrations du catalyseur, l'hydrolyse de l'acétate de méthyle en présence de corps neutres. Nous avons pris, soit une solution de saccharose à 20 % (0,585 M) à laquelle nous avons préalablement fait subir l'hydrolyse, en milieu étanche, pour éviter toute perte de liquide, soit une solution de mannite (0,585 M) de même concentration moléculaire que la solution de saccharose.

Les résultats de ces expériences sont rapportés dans les tableaux ci-dessous :

TABLEAU VII

ACÉTATE + MANNITE			
CONCENTRATION du catalyseur dans la solution	K. 35°. 10 ⁵	K. 25°. 10 ⁵	$\frac{K\ 35}{K\ 25}$
N/2 (0,998 N)	821,8	348,0	2,33
N/10	164,2	71,0	2,31
N/20	85,2	36,7	2,32
N/40	42,5	18,07	2,35
N/100	18,1	7,80	2,32

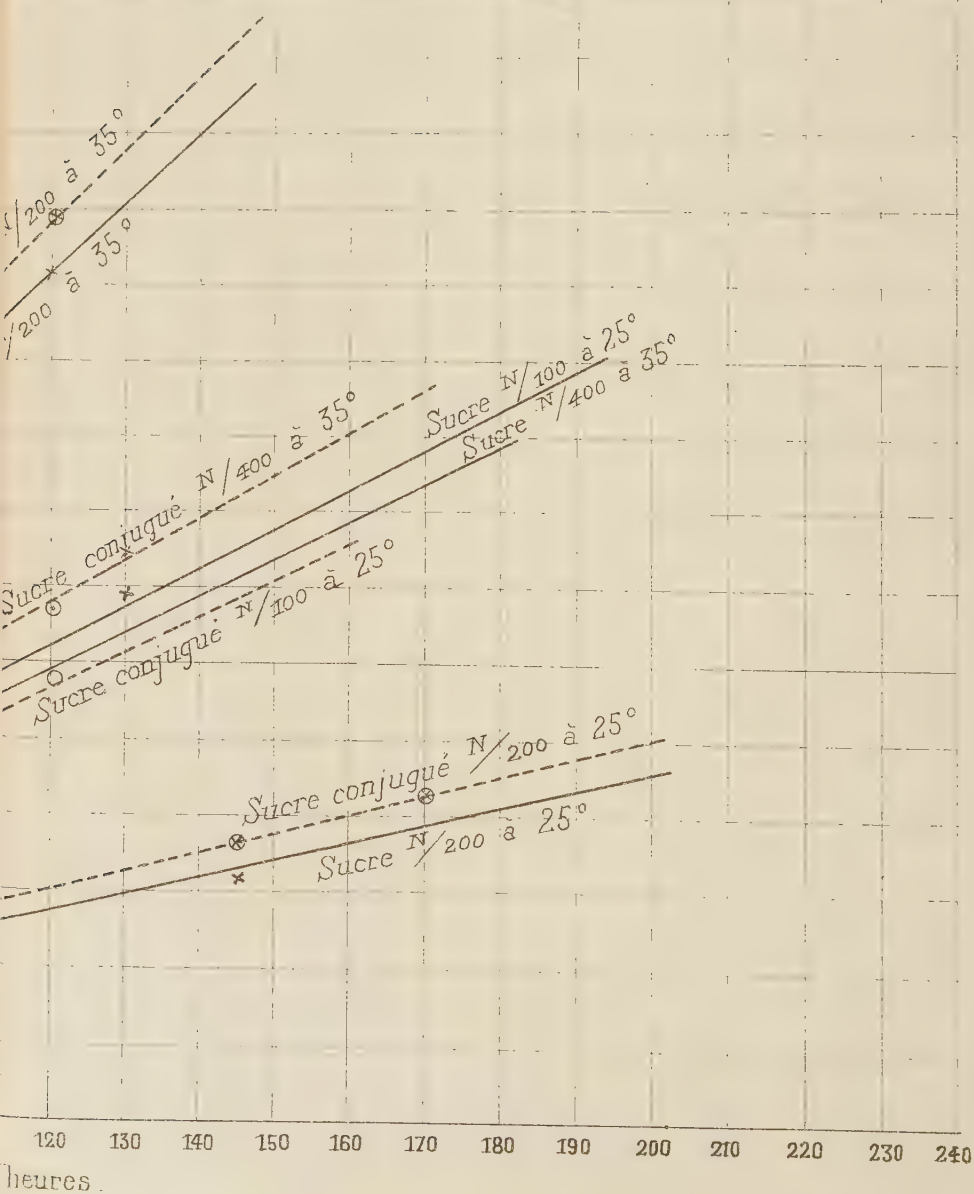


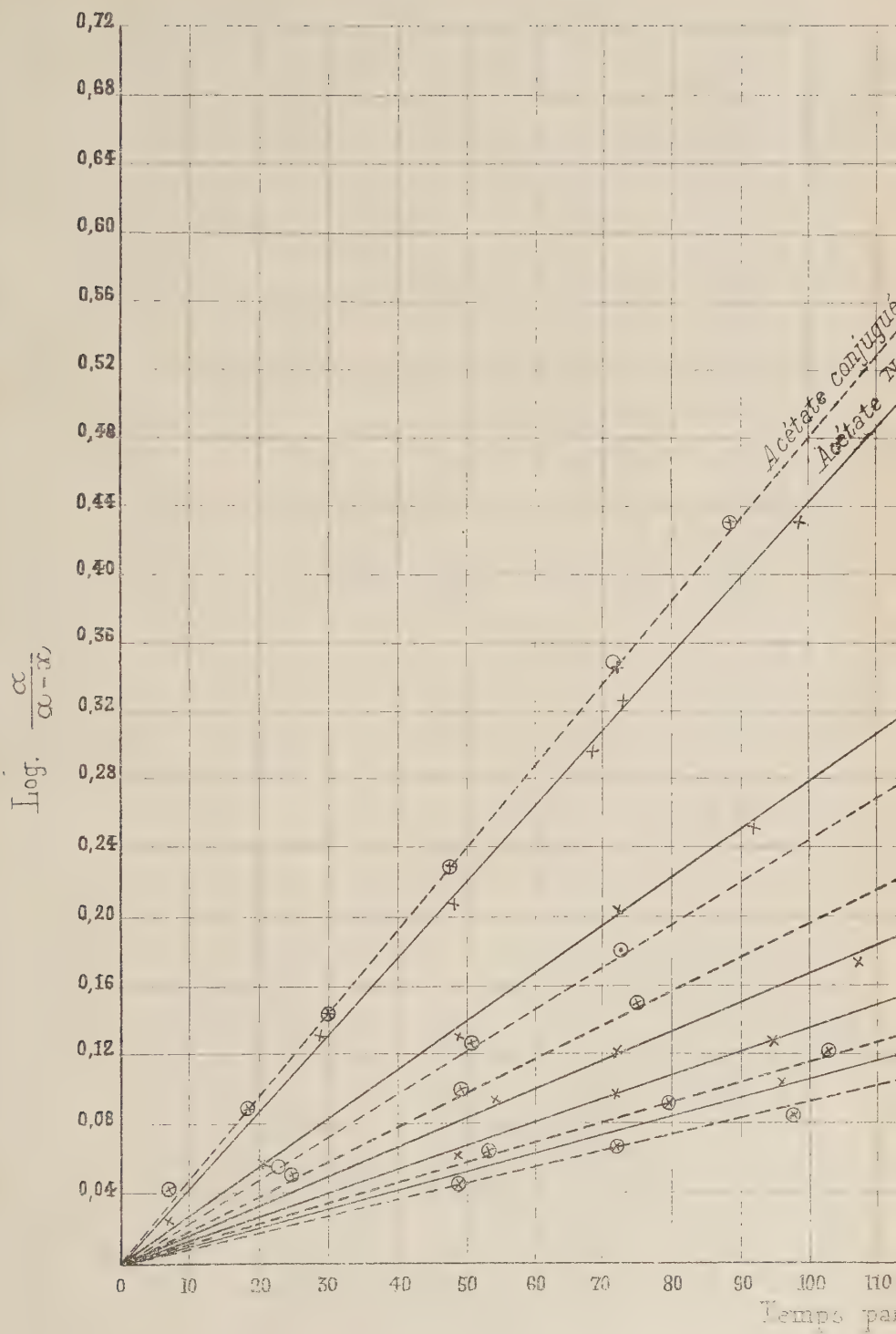
Temps en

Fig. V

Les réactions conjuguées sont indiquées par un trait plein

----- " ----- conjuguées ----- " ----- interrompues





Les Réactions simples sont indiquées par un trait plein.

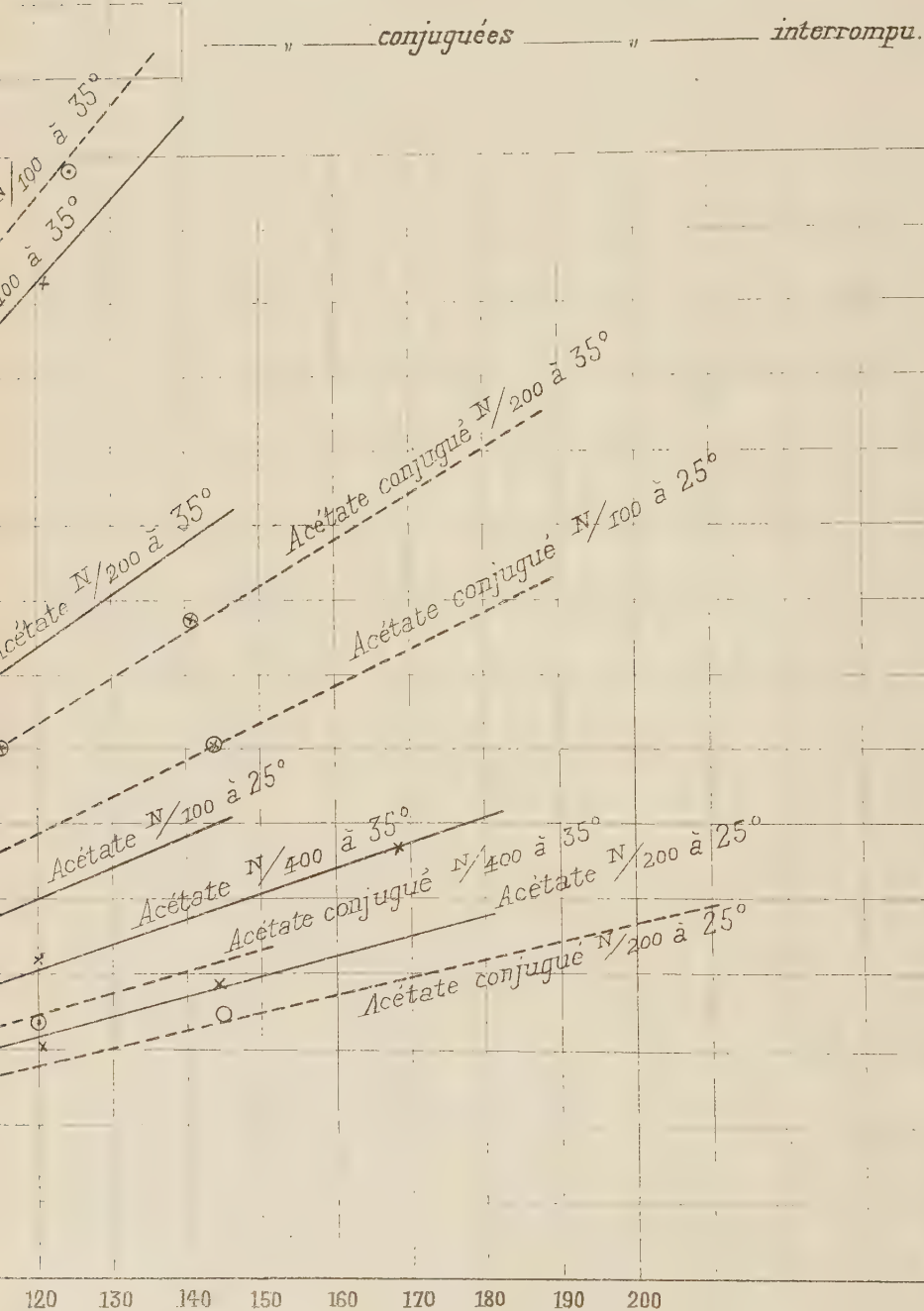


TABLEAU VIII

ACÉTATE + SUCRE INTERVERTI			
CONCENTRATION du catalyseur dans la solution	K. 35°. 10 ⁵	K. 25°. 10 ⁵	$\frac{K_{35}}{K_{25}}$
N/2 (0,998 N)	900,8	395,0	2,30
N/10	183,3	79,00	2,32
N/20	86,00	37,20	2,31
N/40	40,5	17,2	2,29
N/100	18,2	7,92	2,31

Ces résultats montrent que si les constantes diffèrent en valeur absolue de celle de l'acétate de méthyle conjugué, les valeurs des coefficients de température à 35° et 25° sont identiques à celles de l'éther-sel déjà trouvées précédemment. Cette concordance générale des résultats montre que les phénomènes étudiés dans les deux cas sont de même nature.

CHAPITRE VI

ÉTUDE DES P_H DES RÉACTIONS SIMPLES ET DES RÉACTIONS CONJUGUÉES

A côté de la détermination des constantes de vitesse, nous avons également recherché, au cours de l'hydrolyse des réactions simples et conjuguées, les variations possibles de la concentration des ions hydrogène dans la solution.

Nous avons employé la méthode de POGGENDORF, en utilisant l'électromètre capillaire comme instrument de zéro, l'électrode à quinhydrone, et l'électrode saturée au calomel; ces deux électrodes réunies entre elles, par une solution saturée de chlorure de potassium, pour éliminer les différences de potentiel de contact. La quinhydrone fut préparée d'après la méthode habituelle indiquée par CLARCK (1). La précision des mesures est de l'ordre de 0,5 millivolt. Les expériences furent faites aux températures de 25° et 35°.

Nous avons déterminé la force électromotrice de la chaîne



(1) CLARCK, *Determination of the concentration of hydrogen ions.*

Les concentrations thermodynamiques de l'ion H ont été déterminées à l'aide de la formule de NERNST :

$$P_H = \frac{A. - F.e.m. \text{ observée}}{RT}$$

Le tableau suivant donne les valeurs de la variation du P_H au cours de l'hydrolyse avec HCl N/10, d'une solution de saccharose simple et d'une solution acétate de méthyle-saccharose conjugués à 25°.

TABLEAU IX

SACCHAROSE SIMPLE				ACÉTATE + SACCHAROSE			
JOUR	TEMPS	POUVOIR rotatoire	P_H	JOUR	TEMPS	C_{100}^{25} Ba(OH) ²	P_H
1/7/26	15 h.	13°6	1,30	10/7/26	14 h. 30	2,1	1,288
	16 h.	12°22	»		16 h. 30	3,05	»
	17 h.	11°54	»		18 h. 30	3,85	»
	18 h.	11°44	»	11/7/26	16 h. 30	11,05	»
2/7/26	15 h.	6°05	»	12/7/26	14 h. 30	15,2	»
	18 h.	5°30	»		18 h. 30	15,85	1,271
3/7/26	10 h.	2°30	1,29	13/7/26	10 h. 30	18,50	1,237
	15 h.	1°46	»		14 h. 30	24,35	1,22
	18 h.	1°20	1,28				
4/7/26	11 h.	— 1°52	1,29				
	18 h.	— 1°40	1,26				
6/7/26	15 h.	— 3°00	1,25				
9/7/26	15 h.	— 3°40	1,23				

Nous avons opéré de la même façon avec la solution du catalyseur N/20. Les résultats obtenus nous ont montré également, que jusqu'au temps de la demi-réaction, les

valeurs initiales du P_H restaient stables et que la variation constatée avait lieu entre le temps de la demi-réaction et le temps final.

Dans la série de tableaux ci-dessous, nous avons donc indiqué les valeurs limites du P_H aux temps t_0 et t_∞ correspondant aux activités initiales et finales des ions hydrogène pour les diverses dilutions du catalyseur.

TABLEAU X

HCl N/10 (0,098 N)				TEMPÉRATURE : 25°	
TEMPS	ACÉTATE	SUCRE	CONJUGUÉ	ACÉTATE + SUCRE INTERVERTI	ACÉTATE MANNITE
t_0	1,28	1,30	1,288	1,30	1,29
t_∞	1,25	1,23	1,22	1,26	1,24
Δ	0,03	0,07	0,068	0,04	0,05
TEMPÉRATURE : 35°					
t_0	1,25	1,28	1,29	1,29	1,26
t_∞	1,18	1,19	1,18	1,19	1,19
Δ	0,07	0,09	0,09	0,10	0,07

TABLEAU XI

HCl N/20				TEMPÉRATURE : 25°	
TEMPS	ACÉTATE	SUCRE	CONJUGUÉ	ACÉTATE + SUCRE INTERVERTI	ACÉTATE MANNITE
t_0	1,43	1,42	1,43	1,44	1,43
t_∞	1,39	1,40	1,39	1,40	1,39
Δ	0,04	0,02	0,04	0,04	0,04
TEMPÉRATURE : 35°					
t_0	1,46	1,47	1,48	1,46	1,47
t_∞	1,42	1,42	1,43	1,42	1,43
Δ	0,04	0,05	0,05	0,04	0,04

TABLEAU XII

HCl N/50				TEMPÉRATURE : 25°	
TEMPS	ACÉTATE	SUCRE	CONJUGUÉ	ACÉTATE + SUCRE INTERVERTI	ACÉTATE MANNITE
t_0	1,87	1,89	1,88	1,89	1,88
t_∞	1,82	1,835	1,84	1,84	1,83
Δ	0,05	0,065	0,04	0,05	0,05
TEMPÉRATURE : 35°					
t_0	1,92	1,93	1,95	1,94	1,935
t_∞	1,85	1,84	1,88	1,87	1,86
Δ	0,07	0,09	0,07	0,07	0,075

TABLEAU XIII

HCl N/100				TEMPÉRATURE : 25°	
TEMPS	ACÉTATE	SUCRE	CONJUGUÉ	ACÉTATE + SUCRE INTERVERTI	ACÉTATE MANNITE
t_0	2,37	2,38	2,39	»	2,38
t_∞	2,20	2,188	2,19	»	2,18
Δ	0,170	0,192	0,20	»	0,20
TEMPÉRATURE : 35°					
t_0	2,17	2,18	2,19	»	2,18
t_∞	2,00	2,03	2,01	»	2,02
Δ	0,17	0,15	0,18	»	0,16

TABLEAU XIV

HCl N/200				TEMPÉRATURE : 35°	
TEMPS	ACÉTATE	SUCRE	CONJUGUÉ	ACÉTATE + SUCRE INTERVERTI	ACÉTATE MANNITE
t_0	2,59	2,62	2,60	»	2,60
t_∞	2,31	2,33	2,35	»	2,34
Δ	0,28	0,29	0,25		0,26

Ces résultats expérimentaux montrent que :

1° Au temps zéro et au temps infini les valeurs du P_H , dans le cas des hydrolyses simples, conjuguées, ou en présence d'un corps neutre, sont sensiblement les mêmes.

2° Il n'y a pas de différence appréciable entre les valeurs initiales et finales du P_H et l'augmentation de la concentration en ions hydrogène de la solution au cours de la réaction est faible.

3° Cette différence croît cependant régulièrement et proportionnellement avec la dilution du catalyseur.

TROISIÈME PARTIE

Discussion et interprétation des résultats expérimentaux

CHAPITRE VII

RAPPORT DES CONSTANTES

L'examen des graphiques 5 et 6 montre que le rapport des constantes de vitesse des réactions simples et conjuguées est constant. Nous avons calculé ces valeurs qui sont indiquées dans les tableaux suivants dans lesquels K' se rapporte aux constantes de vitesse des réactions conjuguées, K à celles des réactions simples.

TABLEAU XV

Rapport des constantes de vitesse des hydrolyses conjuguées aux vitesses des réactions simples

DILUTION du catalyseur dans la solution	TEMPÉRATURE 25°		TEMPÉRATURE 35°	
	Acétate $\frac{K'}{K}$	Sucre $\frac{K}{K'}$	Acétate $\frac{K'}{K}$	Sucre $\frac{K}{K'}$
N/2 (0,998)	1,252	1,25	1,17	1,21
N/10	1,12	1,04	1,094	1,04
N/40	1,091	1,089	1,06	1,063
N/40	1,084	1,077	1,069	1,08
N/100	1,0273	1,023	1,095	1,04
N/200	0,84	0,9	0,8	0,8
N/400			0,86	0,87

On voit que, aux erreurs d'expérience près, les valeurs sont égales et de signes contraires, selon que l'on considère l'une ou l'autre des deux réactions.

En valeur absolue, ce rapport est soumis à l'influence de la température, et diminue pour une élévation de température, mais à la température de 35°, le rapport conserve la même valeur, à partir de la dilution N/100 du catalyseur.

Nous avons déterminé également les valeurs de ce rapport pour les hydrolyses effectuées en présence d'un corps neutre, et l'on voit que dans l'un ou l'autre cas, la nature du phénomène semble la même.

TABLEAU XVI

Rapport des constantes de vitesse : acétate + sucre interverti sur acétate simple, et acétate + mannite sur acétate simple

DILUTION du catalyseur dans la solution	ACÉTATE + SUCRE INTERVERTI		ACÉTATE + MANNITE	
	ACÉTATE SIMPLE		ACÉTATE SIMPLE	
	T = 25°	T = 35°	T = 25°	T = 35°
N/2	1,24	1,17	1,04	1,07
N/10	1,18	1,15	1,058	1,031
N/20	1,09	1,06	1,08	1,057
N/40	1,00	1,02	1,018	1,005
N/100	1,09	1,07	1,07	1,1

Le tableau ci-après donne le rapport des constantes de l'acétate conjugué et du sucre conjugué aux deux températures où ces réactions ont été étudiées.

TABLEAU XVII

DILUTION du catalyseur dans la solution	RAPPORT DE K $\frac{\text{Acétate conjugué}}{\text{Sucre conjugué}}$ à 35°	RAPPORT DE K $\frac{\text{Acétate conjugué}}{\text{Sucre conjugué}}$ à 25°
N/2 (0,998 N)	0,598	1,00
N/10	0,62	1,002
N/20	0,597	0,987
N/40	0,64	1,003
N/100	0,66	0,993
N/200	0,573	0,96
N/400	0,51	»

Coefficient de température et Accroissement critique. — Dans les tableaux V, VI, VII et VIII, nous avons donné pour chaque dilution du catalyseur, les valeurs du coefficient de température qui, dans chaque cas particulier et aux erreurs d'expériences près, conserve la même valeur quelle que soit la dilution du catalyseur envisagée. Les valeurs moyennes de ces coefficients sont les suivantes :

COEFFICIENT de température	ACÉTATE simple	ACÉTATE conjugué	SACCHAROSE simple	SACCHAROSE conjugué	ACÉTATE sucre interverti	ACÉTATE MANNITE
$\frac{K_{35}}{K_{25}}$	2,36	2,33	3,79	3,82	2,30	2,32

On voit, d'après ce tableau, que l'intervention du second corps n'a qu'une faible action sur les valeurs du coefficient de température des réactions simples ; et dans les réactions conjuguées, les variations de coefficient sont, en valeur absolue, égales et de signes contraires.

Dans la première partie de ce travail, nous avons indiqué que, selon ARRHÉNIUS, la chaleur d'activation des molécules, leur accroissement critique E, selon MARCELLIN et LEWIS, pouvaient être représentés par l'expression :

$$\frac{d. \text{Ln } K}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

Nous calculerons donc maintenant les accroissements et les fréquences critiques des réactions conjuguées par rapport aux mêmes valeurs des réactions simples.

Si l'on intègre cette équation entre les limites de température T_1 et T_2 pour les valeurs des constantes de vitesse K_1 et K_2 , on a :

$$\text{Ln } \frac{K_1}{K_2} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

ou pour les températures de 25° à 35° auxquelles ont été effectuées les hydrolyses :

$$2,3026 \log. \frac{K_1}{K_2} = \frac{E}{1,9864} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{308} \right)$$

ou, après calculs,

$$\log. \frac{K_1}{K_2} = \frac{E}{42,011} \text{ calories-grammes.}$$

En transformant E en ergs et en divisant par le nombre d'AVOGADRO N; l'énergie critique E_c par molécule-gramme est égale à :

$$E_c = \frac{E \times 4,2 \cdot 10^7}{6,06 \cdot 10^{23}}$$

Puisque $E_c = h\nu$ (h , étant la constante de PLANCK, égale à $6,55 \cdot 10^{-27}$) on peut donc déterminer la valeur de la fréquence critique ν et la longueur d'onde correspondante à l'aide de la relation :

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

c , étant la vitesse de la lumière : $3 \cdot 10^{10}$ centimètres-seconde.

Nous avons calculé ces diverses valeurs qui sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU XIX

	E CAL/GRAM.	E_c ERGS	$\nu \cdot 10^{14}$	$\lambda \cdot 10^{-4}$ cm
Acétate simple.....	15.665	$1.085 \cdot 10^{-12}$	1,66	1,81
Acétate conjugué...	15.433	1.069	1,63	1,84
Saccharose simple..	24.309	1.68	2,59	1,17
Saccharose conjugué	24.500	1.70	2,60	1,15
Acétate sucre inter- verti	15.275	1.058	1,61	1,86
Acétate mannite....	15.354	1.064	1,62	1,85

Les valeurs de λ déterminées par LEWIS (1) pour l'acétate de méthyle simple et le saccharose simple étaient respectivement $1,89 \mu$ et $1,23 \mu$. Ces longueurs d'onde correspondent à celle du premier octave de l'infra-rouge.

(1) LEWIS, *Journ. Chem. Soc.*, 105-2330, 1914 et 116-233, 1915.

D'après la définition de l'accroissement critique, la masse active de la substance est proportionnelle au produit de sa concentration par sa fréquence critique. On peut donc écrire que les accroissements critiques des réactions simples et conjuguées sont représentés par la relation générale :

$$Ec_1 - Ec_2 = Nh(v_1 - v_2)$$

La chaleur de réaction étant définie thermodynamiquement par :

$$+ qv = Ec_1 - Ec_2$$

on a :

$$qv = Nh(v_1 - v_2)$$

qui mesure la quantité de chaleur de réaction nécessaire pour passer du système de réactions simples au système conjugué.

CHAPITRE VIII

DISCUSSION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Quelqu'improbable que ce fût, on pouvait se demander si le saccharose et l'acétate de méthyle sont susceptibles d'agir chimiquement l'un sur l'autre. En réalité, cette action est nulle. Le saccharose, d'ailleurs, est totalement insoluble dans cet éther-sel, et en solution aqueuse, il est seulement susceptible de diminuer légèrement sa solubilité. Ce résultat est d'accord en particulier avec ceux de GLASSTONE et POUND ⁽¹⁾ qui ont montré, que d'une manière générale, la dissolution d'un non électrolyte dans l'eau, peut être affectée, et parfois dans une large mesure, par la présence d'un autre non électrolyte.

L'hypothèse d'une action chimique étant écartée, il reste à voir comment on peut expliquer l'action d'un des corps sur l'hydrolyse de l'autre. L'étude de l'hydrolyse de l'acétate de méthyle que nous avons faite, soit en présence de saccharose, soit en présence de ses produits de dédoublement après inversion préalable, ou encore de mannite, corps inerte du point de vue catalytique, montre dans les trois cas, que pour une même concentration moléculaire, l'influence de ces corps peut se comparer à celle d'un sel neutre. Cette action se borne donc, en mo-

(1) GLASSTONE et POUND, *Journ. Chem. Soc.*, 127-2660, 1925.

difiant le milieu à un effet analogue à celui qu'on a coutume de nommer « l'effet du sel ». Elle provoque une augmentation de la concentration du milieu due à l'immobilisation d'une certaine quantité d'eau, par le corps ajouté. Il y a là un phénomène général, car elle reste la même, toutes les fois que le corps ajouté est susceptible de former des complexes avec l'eau. Nous avons déjà montré que BURROWS⁽¹⁾ en étudiant l'hydrolyse de l'acétate de méthyle en présence d'acétone, trouvait une augmentation de la constante de vitesse, quand la concentration totale de l'eau diminuait. Aux fortes concentrations du catalyseur, où l'effet de déplacement propre de l'acide vient s'ajouter à celui du saccharose, cette diminution du volume propre de l'eau s'exerce directement sur la concentration de l'acétate de méthyle dans le milieu, qui s'accroît, et qui, de ce fait même, conformément à l'hypothèse d'ARRHÉNIUS, augmente la concentration des molécules actives.

Si cette explication était générale, elle devrait également conduire à prévoir que la présence d'un corps neutre tel que l'acétate de méthyle devrait aussi augmenter la constante d'hydrolyse du saccharose. Or, aux concentrations élevées du catalyseur, il n'en est rien, ainsi que nous l'avons montré. BURROWS⁽²⁾ en étudiant l'inversion du sucre par les acides, en présence d'un mélange eau-alcool éthylique, trouve également une diminution de la constante de vitesse quand on remplace l'eau par de l'alcool. ROSANOFF⁽³⁾ dans l'étude de cette même réaction, en présence de mannite, de glycérine ou d'acé-

(1) BURROWS, *loc. cit.*

(2) BURROWS, *Journ. Chem. Soc.*, 105, 1260, 1914.

(3) ROSANOFF, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 33, 1911, 1911.

tone, trouve aussi des résultats analogues. On arrive donc à cette conclusion générale que l'hydrolyse de l'acétate de méthyle, en présence de non électrolytes liquides ou solides, est accélérée, tandis que dans les mêmes conditions, l'inversion du saccharose est retardée, ceci aux concentrations élevées du catalyseur. Cette contradiction n'a, jusqu'à présent, été mise en évidence par aucun auteur.

On pourrait penser, pour expliquer, à priori, ce phénomène, dans le cas particulier que nous avons étudié, à mettre en jeu les grandeurs relatives des molécules en présence, puisque la molécule d'acétate de méthyle est petite par rapport à celle du sucre qui, à l'état dissous, forme une grosse molécule entourée d'un nombre variable de molécules d'eau, quatre, six ou huit même, qui l'alourdissent et diminuent considérablement sa mobilité dans le milieu. Les exemples cités précédemment ne permettent guère de s'arrêter sur cette hypothèse, car quel que soit le corps neutre employé, alcool, acétone, glycérine, mannite, on observe dans tous les cas la même action.

On pouvait également se demander si les variations des constantes de vitesse ne pouvaient pas être attribuées à un changement de l'activité des ions H^+ . La mesure des P_H nous a montré que dans les réactions simples ou conjuguées les valeurs initiale et finale sont les mêmes, aux erreurs d'expériences près. La concentration des ions H n'est donc affectée, dans le cas des réactions conjuguées, que d'une manière tout à fait secondaire par la présence du second non électrolyte. Les faibles variations de sa valeur entre le début et la fin de la réaction permettent, tout au plus, de supposer que le changement d'activité trouvé ne peut être imputé qu'à la variation de la con-

centration en eau du milieu au cours de l'hydrolyse, ce qui, par exemple, dans le cas de l'inversion du sucre, correspond à :



Cette hypothèse est en accord avec les recherches de FALES et MORRELL ⁽¹⁾ qui montrent qu'à une concentration de 10 % l'action propre du saccharose sur l'activité de l'ion H est nulle ou très faible, et que seul intervient le déplacement d'une certaine quantité d'acide. D'autre part, DUBOUX et MERMOUD ⁽²⁾ dont les résultats expérimentaux confirment les résultats précédents montrent que la constante de vitesse est en première approximation proportionnelle à l'activité des ions H, dans le cas où le catalyseur est l'acide chlorhydrique.

Cette valeur sensiblement constante du P_H implique également l'idée que la réaction se produit par stades successifs qui confirment un mécanisme général d'hydrolyse analogue à celui donné par MORAN et LEWIS ⁽³⁾ pour l'inversion du saccharose.

On doit donc, en dernière analyse, rattacher les phénomènes observés à un changement possible d'activité des corps hydrolysés, et plus particulièrement à celui de l'eau présente dans le milieu. Dans le cas des hydrolyses conjuguées la concentration en « eau libre » du milieu varie et c'est à ce changement, influencé d'une manière plus ou moins profonde par le catalyseur, selon sa dilution, que doit être rattaché le phénomène.

(1) *Journ. Am. Chem. Soc.*, 44-2071, 1922.

(2) *Helv. Chim. Act.* XI, 583, 1928.

(3) *Loc. cit.*

Cette étude qui nous montre, d'une manière générale, que les réactions conjuguées s'effectuent simultanément, met aussi en évidence, puisque le rapport des constantes de vitesse de ces réactions ne varie pas pour une même température (tableau XVII), une influence mutuelle égale et de signes contraires. Aux faibles concentrations du catalyseur, pour lesquelles son effet de déplacement propre dans le milieu devient négligeable, l'acétate de méthyle apparaît comme un catalyseur positif du saccharose tandis que ce dernier est un catalyseur négatif du précédent. C'est ce double phénomène de coexistence et d'action mutuelle des deux réactions qui ressort des courbes de la fig. 4.

Dans les réactions conjuguées, la natalité des molécules actives est donc modifiée par rapport aux réactions simples et elle entraîne, corrélativement, une modification de la probabilité de transformation proportionnelle à la concentration des centres catalyseurs.

Le rôle d'un catalyseur positif (substance ajoutée, ou solvant) est donc d'augmenter la densité du rayonnement du type absorbable par la substance réagissante. Il porte donc par seconde un nombre plus grand de ces molécules à la valeur critique de leur énergie interne, et par là même, augmente la constante de vitesse.

LEWIS ⁽¹⁾ a montré que la densité de rayonnement $u\nu$ correspondant à une certaine fréquence ν est donnée par l'expression :

$$u\nu = \frac{8 h \nu^3 n^3}{C^3} e^{-h\nu/KT}$$

(1) *Journ. Chem. Soc. London*, 109 et 110-801, 1916.

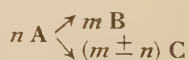
dans laquelle $h\nu$ représente le quantum d'énergie rayonnante correspondant à la fréquence ν , n l'indice de réfraction du système pour la région qui contient ν , C la vitesse de la lumière dans le vide, T la température absolue, k la constante des gaz par molécule.

D'après cette expression la densité de rayonnement est déterminée par la fréquence ν , la température T et l'indice de réfraction n , ce dernier a une importance particulière puisque $u\nu$ varie comme le cube de l'indice de réfraction, et c'est à la variation de cette valeur que LEWIS attribue l'influence d'une substance sur l'autre en produisant une modification de la distribution du rayonnement infra-rouge. Un des corps agit d'une manière générale comme catalyseur négatif par rapport au second.

Les tableaux XV et XVI nous montrent que les constantes de vitesse des réactions simples et conjuguées sont dans un rapport tel que dans ces réactions les quantités de substances détruites ou formées sont indépendantes : 1° du temps ; 2° de la concentration du catalyseur.

Cela nous permet donc de donner, au point de vue cinétique, une interprétation du mécanisme de la réaction.

Désignons par A la concentration initiale du saccharose ou de l'éther-sel, par B et C les quantités hydrolysées à un même instant t dans la réaction simple et la réaction conjuguée. La concentration de A étant la même dans les deux cas, on peut écrire :



la vitesse de réaction est égale dans chaque système à :

$$V_1 = k A (m \pm n) C$$

$$V_2 = k_1 A. m B.$$

La vitesse de réaction au temps t de $A \rightarrow C$ est proportionnelle à $A - x$ ou égale à $k(a - x)$; celle de $A \rightarrow B$ est également proportionnelle à $A - x$ ou égale à $k_1(a - x)$.

On peut donc écrire que :

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x) + k_1(a - x) = k + k_1(a - x)$$

ou après intégration et élimination de la constante :

$$k + k_1 = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a - x} = K (1)$$

D'autre part, puisque le rapport des constantes est également constant, on peut écrire que :

$$\frac{\text{Vitesse au temps } t \text{ pour la formation de } C}{\text{Vitesse au temps } t \text{ pour la formation de } B} = \frac{k(a - x)}{k_1(a - x)} = \frac{k}{k_1} = K' (2)$$

et l'on trouve :

$$k = \frac{KK'}{K' + 1}$$

$$k_1 = \frac{K}{K' + 1}$$

On peut donc assimiler les réactions conjuguées par rapport aux réactions simples à des réactions latérales qui obéissent à la loi de WEGSCHEIDER.

En résumé, dans ce travail :

1° Nous avons exposé brièvement l'évolution des théories de la catalyse homogène depuis les premiers travaux d'OSTWALD et d'ARRHÉNIUS, jusqu'aux conceptions actuelles de l'hypothèse radio-chimique ;

2° Nous avons étudié les réactions d'hydrolyse du saccharose et de l'acétate de méthyle en solutions simples et conjuguées et celles de l'acétate de méthyle en présence d'un corps neutre. Cette étude a été faite malgré les difficultés expérimentales jusqu'à la dilution du catalyseur deux centième normale, alors que dans les recherches antérieures la dilution la plus faible avait été vingtième normale ;

3° Nous avons recherché au cours de cette étude les variations possibles de la concentration des ions H dans les solutions. L'activité de cet ion ne varie pas d'une façon sensible au cours d'une même réaction et ses valeurs initiale et finale restent, également aux erreurs d'expériences près, les mêmes dans les réactions simples ou conjuguées ;

4° Nous avons déterminé les coefficients de température et calculé les valeurs des accroissements et des fréquences critiques pour chacune de ces diverses réactions.

CONCLUSIONS

Cette étude nous conduit aux conclusions suivantes :

a) *Aux fortes et aux moyennes concentrations du catalyseur, on peut considérer que la présence du second non électrolyte dans la solution agit à la façon d'un sel neutre. Cette action, qui provoque dans le milieu un changement de la concentration de la masse active de l'eau auquel vient s'ajouter l'action propre du catalyseur, modifie les constantes de vitesse des réactions conjuguées par rapport à celles des réactions simples. La présence du saccharose ou de mannite élève la constante d'hydrolyse de l'acétate de méthyle; tandis que ce dernier diminue la constante de vitesse de l'inversion du saccharose.*

Ces résultats expérimentaux sont d'accord avec les résultats antérieurs de COPPADORO, de LEWIS et de BURROWS, et les corrections de constantes de vitesse effectuées en tenant compte de la variation de la concentration du milieu « en eau libre » conduiraient en particulier à des conclusions analogues à celles de LEWIS.

b) *Aux faibles dilutions du catalyseur où son effet de déplacement propre dans le milieu peut être considéré comme négligeable, nous avons trouvé que la présence de saccharose retarde la vitesse d'hydrolyse de l'éther-sel, et qu'inversement, la constante de vitesse du saccharose augmente en présence d'acétate de méthyle. En d'autres termes,*

le saccharose agit comme un catalyseur négatif vis-à-vis de ce dernier corps, tandis que l'acétate agit comme un catalyseur positif dans l'inversion du saccharose. C'est donc seulement aux faibles concentrations que se manifeste l'effet de sélection que nous nous sommes proposé de mettre en évidence. Cette constatation constitue le résultat le plus important de cette étude.

c) L'étude de la concentration des ions H dans les solutions (mesure du P_H) confirme l'idée que les réactions se produisent par stades successifs et que dans les divers cas envisagés les variations des constantes de vitesse ne sont pas dues à un changement d'activité de cet ion, ou du complexe $(H.nH^2O)$ formé avec l'eau mais à un effet de déplacement de l'eau libre dans la solution provoqué par l'introduction dans le milieu de la seconde substance.

d) Quelle que soit la dilution du catalyseur, dans les réactions conjuguées, ces réactions coexistent dans le même milieu. On constate une action mutuelle de ces réactions l'une sur l'autre, action que nous avons tenté d'interpréter d'après la théorie du rayonnement.

e) Les constantes de vitesse des réactions simples et conjuguées sont dans un rapport tel, que les quantités de substances détruites ou formées (produits d'hydrolyse) sont indépendantes du temps et de la concentration du catalyseur. C'est un cas particulier de la loi de WEGSCHEIDER.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.....	9

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Exposé des théories en catalyse homogène

Théorie d'Arrhénius.....	11
Effet des sels neutres.....	13
Théorie dualiste de la catalyse.....	14
Activité des ions H et vitesse de réaction.....	15
Solvatation.....	18
Interprétation des réactions chimiques. — Inversion du saccharose.....	21
Hydrolyse des éthers-sels.....	23

Développement moderne de la théorie d'Arrhénius

Hypothèse radiochimique.....	26
------------------------------	----

CHAPITRE II

Exposé des travaux antérieurs

Travail de Victor Henri.....	31
Travail de Coppadoro.....	32
Travail de Lewis.....	35
Travail de Burrows.....	36
Comparaison de ces travaux.....	37

DEUXIÈME PARTIE

Partie expérimentale

CHAPITRE III

Description des appareils ; préparation des solutions

Thermostat.....	39
Purification des produits.....	40
Préparation des solutions.....	43

CHAPITRE IV

Méthode de mesure

Éther simple et éther conjugué	45
Saccharose simple et saccharose conjugué.....	45
Angles correspondants aux temps infinis.....	46
Variation des angles initiaux et finaux dans les réactions conjuguées.....	47

CHAPITRE V

Résultats expérimentaux

Calcul des constantes de vitesse	48
Valeurs expérimentales des constantes.....	55
Hydrolyse de l'acétate en présence d'un corps neutre	60

CHAPITRE VI

Étude du P_{II}

Résultats expérimentaux	66
-------------------------------	----

TROISIÈME PARTIE

Interprétation et discussion des résultats expérimentaux

CHAPITRE VII

Rapport des constantes

Coefficient de température et accroissement critique.....	73
---	----

CHAPITRE VIII

Discussion des résultats expérimentaux

Conclusions.....	85
------------------	----

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ .

LES ARSINES

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 19 Décembre 1929.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
C. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

